

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-052541

(43)Date of publication of application : 25.02.1994

(51)Int.Cl.

G11B 5/708
G11B 5/84

(21)Application number : 04-205734

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 31.07.1992

(72)Inventor : RYOMO KATSUMI
MEGURO KATSUHIKO
DOSHITA HIROAKI

(54) MAGNETIC RECORDING MEDIUM AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a magnetic recording medium which can perform high-output high-packing density recording and has an extremely excellent head wear characteristic and running durability against head contamination, etc.

CONSTITUTION: In the magnetic recording medium which has a magnetic layer containing ferromagnetic fine particles, a binder, and abrasive powder of ≥ 8 in Moh's hardness formed on a nonmagnetic substrate, the average projecting height of the abrasive powder in the surface layer of the magnetic layer above the center line of the surface roughness of the magnetic layer to the upper ends of the powder is controlled to $\leq 15\text{nm}$ by performing super-calender treatment by using faced metallic rolls. After the calender treatment, the recording medium is subjected to burnishing treatment.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.03.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2826234

[Date of registration] 11.09.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] About the magnetic-recording medium which consists of a magnetic layer and a nonmagnetic base material, this invention improves per head with head wear of VTR, keeps high power still more detailed, controls the head dirt of VTR, and relates to the magnetic-recording medium which has the magnetic layer excellent in transit stability.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally the magnetic-recording medium which prepared the magnetic layer which distributed ferromagnetic impalpable powder in the binder (binder) on the nonmagnetic base material is used as magnetic-recording media the object for audios, the object for videos, for computers (a disk, memory tape), etc. That in which these magnetic-recording media contain ferromagnetic impalpable powder, a binder, and with a Mohs hardness of eight or more abrasives as a magnetic layer has been used conventionally. Among these, especially abrasives controlled the head dirt in VTR, and have always offered the best image, voice, and data logging. Various abrasives are proposed for this object and it is indicated by JP,49-39402,B, JP,57-183628,A, a U.S. Pat. No. 3630910 number, JP,57-179945,A, etc. In recent years, high density record is required and, as for these magnetic-recording media, the high increase in power of a playback output / noise, the reduction in a noise and atomization of ferromagnetic impalpable powder, metal-powder-izing, a raise in restoration, and thin-ization of a magnetic-recording medium are demanded by super-smoothing of a magnetic-recording medium front face etc. Moreover, for improvement in recording density, or high-definition-izing, shortening of the drawing speed to the magnetic-recording medium in VTR or a calling-in rate, modification of a recording method (from an analog form to a digital method), and the reduction (5-20nm) in a recording width and reduction (0.1-0.9 micrometers) of record minimum wavelength are required, and the relative velocity of 5400 or more RPM and a tape, and a head also exceeds [a head cylinder rate] 20 m/sec increasingly far in helical scan VTR. In order to give such high power and high-speed sliding fitness to a magnetic-recording medium, reservation of transit stability has an indispensable magnetic-recording medium by the transit system of VTR, or a head and a cylinder system, and carbon black and the various lubricant of an organic compound are used in addition to the abrasives previously described for this object. The big trouble of these magnetic-recording media is affinity with a VTR head. When it is going to attain super-[thin-izing and] smoothing for the formation of high density record, it is very difficult to lower coefficient of friction to the head of VTR. The surface of the magnetic layer to which coefficient of friction rises can be deleted, and a head becomes dirty. For this reason, although abrasives which were described previously are added in a magnetic layer, if an amount which is effective enough to head dirt is added, head wear will increase remarkably. When head wear increases, carrying out in the harder direction is proposed and head construction material must stop having to increase the amount of abrasives of a magnetic layer again for this reason.

[0003] That is, in the Prior art, the effective means against lifting of coefficient of friction of a magnetic-recording medium and a VTR head were addition of abrasives, and addition of lubricant. It is [the dirt to the head of magnetic-recording medium record] effective to head dirt to add abrasives in a magnetic layer. Addition of such an amount increases remarkably the wear to the VTR head of a magnetic-recording medium. When head wear increases, carrying out in the harder direction is proposed and head construction material must stop having to increase the amount of abrasives of a magnetic layer again for this reason. Thus,

the balance of head wear and head dirt was a thing at the sacrifice of one of properties conventionally. Moreover, to the output spoiled when it is going to attain super-[thin-izing and] smoothing for affinity with a VTR head, i.e., the formation of high density record, in order to reduce coefficient of friction to the head of VTR, addition of lubricant is performed in addition to abrasives. Addition of the lubricant for coefficient-of-friction lowering brings about plasticization of the magnetic layer which causes loss of power and head dirt. It was also very difficult to balance lowering of coefficient of friction, and loss of power.

[0004] Moreover, the proposal which is going to specify the abundance of the abrasives in the front face of a magnetic layer, and is going to improve endurance is made. For example, the magnetic-recording medium which was made to contain a with a Mohs hardness of six or more abrasives particle at a 3 - 15wt% rate to magnetic powder, and set the average number of the particle per unit area in a magnetic layer front face to two or more [0.25 //micrometer] is indicated by JP,61-57036,A. Moreover, the magnetic-recording medium which set the with a Mohs hardness of seven or more nonmagnetic abrasives particle to 20 or more per two 100 micrometers of magnetic layer front faces is indicated by JP,60-93631,A. However, what is satisfied covering initial head wear, a VTR compatible output difference, and all the items of a damp output was not obtained.

[0005] Moreover, a magnetic layer is applied to JP,63-183619,A and it dries to it, and after performing and hardening calender processing, it presses against the magnetic layer front face with the edge made from sapphire or a diamond which carries out blades transit, and the manufacture approach of the magnetic-recording medium which carries out polish processing of the magnetic layer front face with the cylindrical shape diamond grinding stone which has the particle size of further 0.5-4 micrometers is indicated. Moreover, a magnetic layer is applied to JP,3-162717,A, it dries to it, and the manufacture approach of the magnetic-recording medium which carries out calender processing and carries out varnishing to the obtained magnetic layer front face with a superhard cutting edge is indicated. However, what is satisfied covering initial head wear, a VTR compatible output difference, and all the items of a damp output was not obtained.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] A **** bee and this invention aim at offering the magnetic-recording medium which was extremely excellent in high power and high density record, and transit endurance. Especially this invention aims at offering the magnetic-recording medium which is extremely excellent in transit endurance, such as a head wear property and head dirt.

[0007]

[Means for Solving the Problem] Then, the average projection height to the upper bed section of the abrasives which exist in a magnetic layer surface by AFM (atomic force microscope) found out influencing greatly items, such as initial head wear, a VTR compatible output difference, and a damp output, and this invention persons resulted in this invention, as a result of inquiring wholeheartedly paying attention to the property of the abrasives which exist in a magnetic layer surface, a configuration, etc. In the magnetic-recording medium record which prepared the magnetic layer containing ferromagnetic impalpable powder, a binder, and with a Mohs hardness of eight or more abrasives on the nonmagnetic base material, the magnetic-recording medium characterize by the average projection height to the upper bed section of the abrasives which exist above the center line of the magnetic layer surface roughness of this magnetic layer, and exist in a magnetic layer surface be 15nm or less can attain the **** above-mentioned object of bee this invention. Moreover, the magnetic-recording medium characterized by being at least one sort as which the abrasives preferably contained in said magnetic layer were chosen from an alumina, chrome oxide, and a diamond can attain. The **** magnetic-recording medium of bee this invention obtains the magnetic-recording medium head wear of VTR excels [medium] in transit endurance few by setting to 15nm or less the average projection height to the upper bed section of the abrasives which prepare the magnetic layer containing ferromagnetic impalpable powder, a binder, and with a Mohs hardness of eight or more abrasives on a nonmagnetic base material, and exist above the center line of the magnetic layer surface roughness of this magnetic layer, and exist in a magnetic layer surface. At least one kind of the abrasives preferably contained in a magnetic layer is an alumina, chrome oxide, and a diamond, and when the surface roughness of a magnetic layer is 0.1nm to 6nm, the magnetic-recording medium which is excellent in the endurance of a VTR head and a magnetic-recording medium is obtained. Moreover, when 100 micrometers of abrasives which exist in the surface of a magnetic layer are 100-1000 per two, and the abrasives contained in a magnetic layer are per [5] ferromagnetic impalpable powder 100 section - 20 weight sections and the specific surface area of the ferromagnetic

impalpable powder of a magnetic layer is the metal powder more than 47m²/g, high power and suitable polish ability are obtained. Moreover, the extremely excellent transit endurance is acquired by having the back layer whose surface roughness is 2nm - 15nm at the rear face of the nonmagnetic base material which comes to paint a magnetic layer.

[0008] The average projection height to the upper bed section of the abrasives which exist above the center line of the magnetic layer surface roughness of a magnetic layer of this invention, and exist in a magnetic layer surface can be measured as follows. It asks for the curve and center line of magnetic layer surface roughness, observing the abrasives which exist in a magnetic layer surface by AFM (atomic force microscope). The average projection height to the upper bed section of the abrasives which exist above the center line of the magnetic layer surface roughness of a magnetic layer, and exist in a magnetic layer surface is measured. After identifying the location of the abrasives which exist in a surface with a microphotography, it can check by measuring the average projection height to the upper bed section of the abrasives which exist above the center line of the magnetic layer surface roughness of a magnetic layer, and exist in a magnetic layer surface by $n=20$. In this case, when a magnetic layer is a multilayer configuration, 0.1-1micro may be suitable for the average grain size of the abrasives which exist in the magnetic layer of the maximum upper layer, and the thickness of the maximum upper layer at this time may be below the average grain size of abrasives. When a magnetic layer is a monolayer configuration, 0.1-1 micrometer is suitable for the average grain size of the abrasives which exist in a magnetic layer, and as for the thickness of the monolayer at this time, it is desirable that it is more than the average grain size of abrasives. It is desirable that the amounts of abrasives added in a magnetic layer in this invention are per [5] ferromagnetic impalpable powder 100 weight section - 20 weight sections. Although the average projection height of the abrasives with which the amount of abrasives added in a magnetic layer exists above the center line of the magnetic layer surface roughness of a magnetic layer under in 5 weight sections per ferromagnetic impalpable powder 100 weight section may be able to attain 15nm or less, since there are few additions, it is hard to acquire sufficient cleaning effectiveness. Moreover, although the average projection height of the abrasives with which the amount of abrasives added in a magnetic layer exists above the center line of the magnetic layer surface roughness of a magnetic layer per ferromagnetic impalpable powder 100 weight section above 20 weight sections can exceed 15nm and the cleaning effectiveness can be acquired enough, head wear increases unusually and is not appropriate as a magnetic-recording medium.

[0009] That is, this invention obtains the magnetic-recording medium head wear of VTR excels [medium] in transit endurance few in the magnetic-recording medium which comes to prepare the magnetic layer containing ferromagnetic impalpable powder, a binder, and with a Mohs hardness of eight or more abrasives on a nonmagnetic base material from that of setting to 15nm or less the average projection height to the upper bed section of the abrasives which exist above the center line of the magnetic layer surface roughness of this magnetic layer, and exist in a magnetic layer surface. Although using abrasives for a magnetic-recording medium is known for many years, in the grain size and the addition of the abrasives known conventionally, abrasives height is uncontrollable. An about 0.01-2-micrometer object is used conventionally, and the 0.1-20 weight section activity of the grain size of abrasives is carried out per 100g of ferromagnetic impalpable powder as an addition. The configuration in which these configurations have the shape of a globular form, the configuration approximated to the globular form, and an angle has been used. The average projection height to the upper bed section of the abrasives which exist above the center line of the magnetic layer surface roughness of the magnetic layer created by the conventional technique, and exist in a magnetic layer surface exceeded 15nm from the center line of magnetic layer surface roughness, and only the magnetic-recording medium which VTR head wear increases and is inferior to transit endurance was obtained. Thus, if the projection height of abrasives is high, VTR head wear will increase and the head life of VTR will serve as a short life. Although it is an effective means to lessen the addition of abrasives in order to decrease head wear of VTR, the cleaning effectiveness over the VTR head of a magnetic-recording medium is reduced, as a result of producing head blinding, lowering of an output takes place, and there is no commodity value.

[0010] After the projection height of abrasives uses a metal roll for a calender first and makes a magnetic layer surface smoothness (6nm or less) as much as possible, it can be attained by controlling the height of abrasives by after treatment. After applying the magnetic layer containing ferromagnetic impalpable powder, a binder, and with a Mohs hardness of eight or more abrasives on a **** bee nonmagnetic base material, supercalender processing can be carried out with a multistage opposite metal roll twice or more with 10m a

part for /-, and 900m a part for /and molding temperature of 50 degrees C - 130 degrees C of bearer rates, subsequently varnishing processing can be carried out, and the average projection height to the upper bed section of the abrasives which exist in a magnetic layer surface can be set to 15nm or less. The detail of supercalender processing and varnishing processing is mentioned later. And it is desirable that at least one kind of the abrasives contained in a magnetic layer at this time uses an alumina, chrome oxide, and a diamond. The surface roughness of a magnetic layer sets to 0.1 to 6nm in a calender, and obtains the magnetic-recording medium which is excellent in the durability of a VTR head and a magnetic-recording medium. Moreover, 100 micrometers of 100-1000 abrasives per two which exist in the surface of a magnetic layer at this time are made to exist. When the abrasives contained in a magnetic layer are made per [5] ferromagnetic impalpable powder 100 weight section - into 20 weight sections and the specific surface area of the ferromagnetic impalpable powder of a magnetic layer uses the metal powder more than 47m²/g Suitable polish ability is obtained by [of the magnetic substance, a magnetic layer, and a back layer] smooth nature's overly being able to attain high power, and controlling the projection height of abrasives, and the number of abrasives. Moreover, the surface roughness of the back layer of the rear face of the nonmagnetic base material which comes to paint a magnetic layer obtains high [extremely excellent / transit endurance and high / CN] by being referred to as 2nm - 15nm. Moreover, it becomes easy to secure [of an output] a reason to a head which is different when abrasives height is controlled like this invention, although it is not in **. Moreover, it turned out that the drop out of 1microsec and -2db extent leading to the collapse of an output is also improved substantially.

[0011] The magnetic-recording medium of this invention has the basic structure which comes to paint the magnetic layer containing ferromagnetic impalpable powder, a binder, and an abrasive material on a nonmagnetic base material at least. In the magnetic-recording medium of this invention, nonmagnetic fine particles and the back layer containing binders (carbon black, inorganic fine particles, an abrasive material, solid lubricant, etc.) are prepared in the field of the opposite hand on the nonmagnetic base material which could also contain the various lubricant of a solid-state and a liquid in the magnetic layer, and prepared the magnetic layer. In the magnetic-recording medium of this invention, a rust-proofer, an antifungal agent, an antistatic agent, nonmagnetic fine particles, coloring matter, an organic magnetism compound, a dispersant, etc. may also be included in addition to the lubricant in a magnetic layer, and it is still better also as the mixing layer and multilayer configuration which are ferromagnetic impalpable powder and which consist of the same magnetic layer or it differs.

[0012] As ferromagnetic impalpable powder of this invention **, gamma-Fe 2O₃, gamma-Fe 2O₃ of Co content (covering, conversion, dope), Fe 3O₄, Fe 3O₄ of Co content (covering, conversion, dope), gamma-FeOX Co content (covering, conversion, dope) gamma- FeOX (X=1.33- 1.50), CrO₂ etc. -- although it can be used, ferromagnetic metal impalpable powder, such as alpha-Fe, Co and nickel, a Fe-Co alloy, a Fe-Co-nickel alloy, a Fe-Co-nickel-P alloy, a Fe-Co-nickel-B alloy, a Fe-nickel-Zn alloy, a nickel-Co alloy, and a Co-nickel-Fe alloy, is especially desirable. The grain size of these ferromagnetism metal impalpable powder is about 0.005-1 micron in die length, and the ratios of axial length/shaft width are about 1 / two to 15/1. The specific surface area of ** and such ferromagnetic metal impalpable powder is more desirable than 47-80m² / g, and, as for PH, 3-11 (5g magnetic substance / 100g water) are [53-70m² / g, and coercive force (Hc) are 1250 - 2500Oe, and / water content] desirable 0.1 to 2.0% of the weight. The front face of such ferromagnetic impalpable powder may be made to carry out impregnation of a rust-proofer, a finishing agent, a dispersant, lubricant, the antistatic agent, etc., and they may be made to stick to it in a solvent in advance of distribution for each object. The magnetic-recording medium of this invention prepares the magnetic layer by which these ferromagnetism impalpable powder was distributed in the binder on a nonmagnetic base material. a part for moreover, the metal of end Naka of a ferromagnetic alloy powder -- 60 % of the weight or more -- it is -- and 70 % of the weight or more for a metal -- at least one kind of ferromagnetic metal, or an alloy (it Fe(s) an example --) Fe-Co, Fe-Co-nickel, Co and nickel, Fe-nickel, Co-nickel, Co-nickel-Fe -- it is - - 40 or less % of the weight for this metal, and the more desirable component (an example and aluminum --) of the others in 20 or less % of the weight of within the limits An alloy, nitriding iron, cementite, etc. by which Si, S, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Cu, Zn, Y, Mo, Rh, Pd, Ag, Sn, Sb, Te, Ba, Ta, W, Re, Au, Hg, Pb, Bi, La, Ce, Pr, Nd, B, and P have been included can be mentioned. independent in aluminum, Si, and Cr, in order to compensate the reinforcement of metal iron especially in this -- it is -- carrying out -- it is desirable to mix and to prepare in a surface. Moreover, it is good in **** at that in which the above-mentioned ferromagnetic

metal contains a little hydroxide or a little oxide, alkali metals (Na, K, etc.), and an alkaline-earth-metal element (Mg, calcium, Sr). The manufacture approach of such ferromagnetic metal powder is well-known, and can already be manufactured according to these well-known approaches also about the end of a ferromagnetic alloy powder which is the example of representation of the ferromagnetic powder used by this invention.

[0013] That is, the following approach can be mentioned as an example of the manufacture approach of ferromagnetic alloy impalpable powder.

(a) How to return a compound organic-acid salt (mainly oxalate) with reducibility gases, such as hydrogen, (b) How to return an iron oxide with reducibility gases, such as hydrogen, and to obtain Fe or a Fe-Co particle, (c) The approach of pyrolyzing a metal-carbonyl compound, the approach of adding reducing agents, such as a sodium borohydride, hypophosphite, or a hydrazine, in the water solution of (d) ferromagnetism metal, and returning to it, (e) Mercury after carrying out electrolysis **** of the ferromagnetic metal powder using mercury-pool cathode, and the approach of separating, (f) When using the approach and the ferromagnetic metal impalpable powder which a metal is evaporated in low-pressure inert gas, and obtain impalpable powder, the thing of the needlelike ratio which the shape of a needle, a grain, and a die, the shape of a grain of rice, a tabular thing, etc. were usually used for it, and was especially described previously at it although there was especially no limit in the configuration is desirable. Moreover, sigmas of these ferromagnetics has desirable 100 - 210 emu/g. Microcrystal size has 100-desirable 300A. the time in the case -- as the thing of a ** -- a cube -- or the thing of the configuration of six face pieces and eight face pieces is desirable. As a tabular thing, that whose ratios of tabular/thickness are 3 / 1 - 30/1 is desirable. Instantiation of such ferromagnetic alloy impalpable powder is indicated by the official report of JP,53-70397,A, JP,58-119609,A, JP,58-130435,A, JP,59-80901,A, JP,59-16903,A, JP,59-41453,A, JP,61-37761,B, a U.S. Pat. No. 4447264 number, a U.S. Pat. No. 4791021 number, and a U.S. Pat. No. 4931198 number etc.

[0014] As a binder used for the magnetic layer and back layer of this invention, well-known thermoplastics, thermosetting resin, reaction type resin, electron ray hardening mold resin, ultraviolet curing mold resin, visible-ray hardening mold resin, and such mixture are used conventionally. As thermoplastics, softening temperature is that 10000-300000, and whose polymerization degree 150 degrees C or less and average molecular weight are about 50 to about 2000. It is 200 to about 600 more preferably. For example, a vinyl chloride vinyl acetate copolymer, a vinyl chloride copolymer, a vinyl chloride vinyl acetate vinyl alcohol copolymer, a vinyl chloride vinyl alcohol copolymer, a vinyl chloride vinylidene chloride copolymer, A vinyl chloride acrylonitrile copolymer, an acrylic ester acrylonitrile copolymer, an acrylic ester vinylidene-chloride copolymer, an acrylic ester styrene copolymer, a methacrylic ester acrylonitrile copolymer, A methacrylic ester vinylidene-chloride copolymer, a methacrylic ester styrene copolymer, urethane elastomer, nylon-silicon system resin, nitrocellulose-polyamide resin, poly hooker vinyl, a vinylidene-chloride acrylonitrile copolymer, Butadiene Acrylonitrile, polyamide resin, a polyvinyl butyral, and a cellulosic (cellulose acetate butylate, cellulose die acetate, cellulose triacetate, cellulose propionate, a nitrocellulose, and ethyl cellulose --) Methyl cellulose, a propyl cellulose, methylethylcellulose, a carboxymethyl cellulose, an acetyl cellulose, etc., A styrene butadiene copolymer, polyester resin, polycarbonate resin, a chloro vinyl ether acrylic ester copolymer, amino resin, the thermoplastics of various kinds of synthetic-rubber systems, such mixture, etc. are used. instantiation of these resin -- JP,37-6877,B, JP,39-12528,B, JP,39-19282,B, and JP,40-5349,B JP,40-20907,B, JP,41-9463,B, JP,41-14059,B, and JP,41-16985,B JP,42-6428,B, JP,42-11621,B, JP,43-4623,B, JP,43-15206,B JP,44-2889,B, JP,44-17947,B, JP,44-18232,B, JP,45-14020,B, JP,45-14500,B, JP,47-18573,B, JP,47-22063,B, JP,47-22064,B JP,47-22068,B, JP,47-22069,B, JP,47-22070,B, JP,47-27886,B, Provisional Publication No. 57-133521, JP,58-137133,A, JP,58-166533,A, JP,58-222433,A, JP,59-58642,A, etc. are indicated by the official report of a U.S. Pat. No. 4571364 number and a U.S. Pat. No. 4752530 number etc.

[0015] As thermosetting resin or reaction type resin, it is 200,000 or less molecular weight in the state of coating liquid, and molecular weight becomes the thing of infinity by reactions, such as condensation and addition, by carrying out heating humidification after spreading and desiccation. What will not be softened or fused in ** and these resin by the time resin pyrolyzes is desirable. Specifically For example, phenol resin, phenoxy resin, an epoxy resin, polyurethane resin, polyester resin, Polyurethane polycarbonate resin, a urea-resin, melamine resin, an alkyd resin, silicon resin, acrylic reaction resin (electron ray hardening resin), The mixture of epoxy-polyamide resin, nitrocellulose melamine resin, the amount polyester resin of

macromolecules, and an isocyanate prepolymer, a methacrylate copolymer and the mixture of a diisocyanate prepolymer, the mixture of polyester polio-RU and the poly isocyanate, They are the mixture of formaldehyde resin, and a low-molecular-weight glycol / amount diol of giant molecules / triphenylmethane triisocyanate, polyamine resin, poly imine resin, such mixture, etc. instantiation of these resin -- JP,39-8103,B, JP,40-9779,B, JP,41-7192,B, and JP,41-8016,B JP,41-14275,B, JP,42-18179,B, JP,43-12081,B, and JP,44-28023,B JP,45-14501,B, JP,45-24902,B, JP,46-13103,B, and JP,47-22065,B JP,47-22066,B, JP,47-22067,B, JP,47-22072,B, and JP,47-22073,B It is indicated by official reports, such as JP,47-28045,B, JP,47-28048,B, and JP,47-28922,B. Such heat plasticity, thermosetting resin, and reaction type resin As functional groups other than the main functional group which it has as resin, a carboxylic acid (COOM), A sulfinic acid, a sulfenic acid, a sulfonic acid (SO₃M), phosphoric acid (PO (OM), (OM)), acidic groups (M -- H --), such as phosphonic acid, sulfuric acids (OSO₃M), and these ester groups Alkali metal, alkaline earth metal, a hydrocarbon group, Both-sexes radicals, such as a sulfuric acid of aminosulfonic acid and amino alcohol or phosphoric ester, and an alkyl betaine mold, the amino group, an imino group, an imide radical, an amide group, etc. again Amino acid; A hydroxyl group, an alkoxyl group, a thiol group, an alkylthio group, a halogen radical (F, Cl, Br, I), It is desirable that one or more sorts of less than six-sort implications and each functional group usually contain a silyl radical, a siloxane radical, an epoxy group, an isocyanato group, a cyano group, a nitrile group, an oxo-radical, an acrylic radical, and a phosphoretted hydrogen radical 1×10^{-6} eq- 1×10^{-2} eq per 1g of resin. The resin which has at least one or more functional groups of a sulfonic acid, phosphoric acid, a FOSUHON acid, an epoxy group, and a hydroxyl group especially in this resin is desirable.

[0016] As poly isocyanate used for the magnetic layer and back layer of this invention Tolylene diisocyanate, 4, and 4'-diphenylmethane diisocyanate, hexamethylene di-isocyanate, xylylene diisocyanate, naphthylene -1, 5-diisocyanate, ortho toluidine diisocyanate, isophorone diisocyanate, A product with isocyanates, such as triphenylmethane triisocyanate and isophorone diisocyanate, ***** isocyanates, and polyalcohol, the poly isocyanate of 2 therefore generated to the condensation of ** isocyanates - 10 ****, Moreover, an end functional group can use what is isocyanate by the product of the poly isocyanate and polyurethane. The thing of 100-20000 is suitable for the average molecular weight of these poly isocyanates. As a trade name by which these poly isocyanate is marketed Coronate L, Coronate HL, coronate 2030, coronate 2031, MIRIONE-TO MR, MIRIONE-TO MTL (product made from a Japanese polyurethane stock) TAKENE-TO D-102, D-110 N TAKENE-TO, TAKENE-TO D-200, TAKENE-TO D-202, TAKENE-TO 300S, TAKENE-TO 500 (product made from the Takeda Chemical stock), *****-** T-80, Sumi Joule 44S, Sumi Joule PF, Sumi Joule L, Sumi Joule N Desmodur L, Desmodur IL, Desmodur N, Desmodur HL, Desmodur T65, Desmodur 15, Desmodur R There are Desmodur RF, Desmodur SL, Desmodur Z4273 (the Sumitomo Bayer make), etc., and these can be used with two or the combination beyond it using an independent or hardening reactant difference. Catalysts, such as a catalyst of compound metallurgy group oxide, iron acetylacetonate, etc. which have a hydroxyl group (butanediol, hexandiol, and molecular weight are the polyurethane of 1000-10000, water, etc.) and amino groups (monomethylamine, dimethylamine, trimethylamine, etc.), can also be used together in order to promote ** and a hardening reaction. As for the compound which has these hydroxyl groups and amino groups, it is desirable that they are many organic functions. As for these poly-isocyanate, it is desirable to use a magnetic layer and a back layer per [2] total amount 100 weight section of binder resin and the poly isocyanate - in 70 weight sections, and this better ** is 5 - 50 weight section more. These instantiation is shown in official reports, such as JP,60-131622,A and JP,61-74138,A. Independent or the thing put together of these binders is used, and an additive is added to others. The mixed rate of the ferromagnetic impalpable powder of a magnetic layer and a binder is used in the range of a binder 3 - the 100 weight sections to the ferromagnetic impalpable powder 100 weight section by the weight ratio. The mixed rate of the impalpable powder and the binder of a back layer is a binder to the impalpable powder 100 weight section at a weight ratio. It is used in the range of the 8 - 150 weight section. As an additive, a dispersant, lubricant, an abrasive material, an antistatic agent, an antioxidant, a solvent, etc. are added.

[0017] the magnetic layer of this invention -- and -- or the carbon black used for a back layer can use the furnace for rubber, Sir Mull for rubber, the black for colors, acetylene black, etc. These carbon black is used for the purpose of the antistatic agent of a tape, a protection-from-light agent, a coefficient-of-friction modifier, and the improvement in endurance. When the example of the abbreviated name in the U.S. of these carbon black is shown, there are SAF, ISAF, IISAF, T, HAF, SPF, FF, FEF, HMF, GPF, APF, SRF, MPF,

ECF, SCF, CF, FT, MT, HCC, HCF, MCF, LFF, RCF, etc., and what is classified into D-1765-82a of U.S. ASTM specification can be used. Average grain size of these carbon black used for this invention Five to 1000 millimicron (electron microscope) and nitrogen adsorption process specific surface area are [4-11 (JIS K-6221 -1982 law), and the dibutyl phthalate (DBP) oil absorption of 2 / g and PH] 10-800ml / 100g (JIS K-6221 -1982 law) 1-800m. The size of the carbon black used for this invention is for the object which lowers the surface electric resistance of the spreading film. The carbon black of five to 100 millimicron is with the carbon black of 50 to 1000 millimicron, when controlling the reinforcement of the spreading film again. Moreover, it is with the carbon black (100 or more millimicrons) of coarse grain in order to carry out surface roughening of the carbon black (less than 100 millimicrons) of a particle for the object which controls the surface roughness of the spreading film for smoothing of a front face and to lower coefficient of friction. thus, the object as which the class and addition of carbon black are required of a magnetic-recording medium -- responding -- proper use **. Moreover, with the below-mentioned dispersant etc., surface treatment may be carried out, or these carbon black may be used by resin, graft-izing it. Moreover, what processed the temperature of the furnace when manufacturing carbon black above 2000 degrees C, and graphite-ized surface [a part of] can be used. Moreover, hollow carbon black can also be used as special carbon black. It is desirable to use in 0.1 - 20 weight section to the ferromagnetic impalpable powder 100 section in the case of a magnetic layer. It is desirable to use in the 20 - 400 weight section to the binder 100 weight section in the case of a back layer. The carbon black which can be used for a back layer can refer to the volume "carbon black handbooks" and for carbon black associations, and the (Showa 46 issuance). Instantiation of these carbon black is indicated by the official report of a U.S. Pat. No. 4539257 number, a U.S. Pat. No. 4614685 number, JP,61-92424,A, and JP,61-99927,A etc.

[0018] The abrasive material used in the magnetic layer or back layer of this invention is alpha-alumina, gamma-alumina, alpha, and gamma-alumina with the ingredient which is used in order to raise the endurance of a magnetic tape, and generally has scouring or the Takuma operation. It is desirable to use more than a kind at least among a fusion alumina, chrome oxide, and a diamond. It is desirable as abrasives other than this to mainly use a with a Mohs hardness of six or more ingredient in the combination to four sorts of ** in one with silicon carbide, cerium oxide, corundum, alpha-iron oxide, a garnet, emery (principal component: corundum and magnetite), a garnet, silica, silicon nitride, boron nitride, carbonization molybdenum, boron carbide, tungsten carbide, a titanium carbide, Tripoli, the diatom earth, a dolomite, etc. The thing of the magnitude whose average grain size is 0.005-5 microns is used, and these abrasive materials are 0.01-2 microns especially preferably. As for these abrasive materials, it is desirable to use in 0.1 - 20 weight section to the ferromagnetic impalpable powder 100 weight section of a magnetic layer. Moreover, as for these abrasive materials, it is desirable to use in 0.01 - 5 weight section to the nonmagnetic fine-particles 100 weight section of a back layer. As these examples, AKP1, AKP15, AKP20, AKP30, AKP50, AKP80 and Hit50 made from Sumitomo Chemical =, and Hit100 grade are mentioned. These are indicated by JP,52-28642,B, JP,49-39402,B, JP,63-98828,A, a U.S. Pat. No. 3687725 number, a U.S. Pat. No. 3007807 number, a U.S. Pat. No. 3041196 number, a U.S. Pat. No. 3293066 number, a U.S. Pat. No. 3630910 number, a U.S. Pat. No. 3833412 number, a U.S. Pat. No. 4117190 number, British JP,1145349,B, West German JP,853211,B, etc.

[0019] the magnetic layer of this invention -- and -- or as powdered lubricant used for a back layer, there is resin impalpable powder, such as non-subtlety powder, such as graphite, molybdenum disulfide, boron nitride, graphite fluoride, a calcium carbonate, a barium sulfate, oxidization silicon, titanium oxide, a zinc oxide, tin oxide, and a tungsten disulfide, acrylic styrene resin impalpable powder, benzoguanamine system resin impalpable powder, melamine system resin impalpable powder, polyolefine system resin impalpable powder, polyester system resin impalpable powder, polyamide system resin impalpable powder, polyimide system resin impalpable powder, and the poly hooker ethylene system resin impalpable powder, etc. moreover -- as organic compound system lubricant -- a silicone oil (a dialkyl polysiloxane --) A dialkoxypolysiloxane, a phenyl polysiloxane, a fluoro alkyl polysiloxane (KF96 made from the Shin-etsu chemistry, KF69 grade), A fatty-acid denaturation silicone oil, fluorine alcohol, an alkane (liquid paraffin), polyolefines (polyethylene wax, polypropylene, etc.) and polyglycol (ethylene glycol --) A polyethylene oxide wax etc., A tetrafluoroethylene oxide wax, a poly tetrafluoro glycol, perfluoro alkyl ether, a perfluoro fatty acid, perfluoro fatty acid ester, a perfluoroalkyl sulfate, a perfluoroalkyl sulfonate, The compound which introduced fluorine (for example, KURAITOKKUSU etc.) and silicon, such as perfluoro alkylbenzene sulfonate and

perfluoroalkyl phosphoric ester, alkyl-sulfuric-acid ester, an alkyl sulfonate, alkyl phosphonic acid triester, Alkyl phosphonic acid monoester, alkyl phosphonic acid diester, An organic acid and organic-acid ester compounds, such as alkyl phosphoric ester and succinate, TORIAZA indolizine, a tetraaza indene, benzotriazol, The complex (hetero) ring compound containing nitrogen and sulfur, such as benzotriazine, benzodiazole, and EDTA, The fatty acid ester which consists of any one of the a little salt machine nature fatty acid of carbon numbers 10-40, the alcohol of the monovalence of 2-40 carbon numbers or the alcohol of bivalence, trivalent alcohol, tetravalent alcohol, and the alcohol of 6 **, or two or more It totals with the carbon number of the a little salt machine nature fatty acid of ten or more carbon numbers, and this fatty acid, and a carbon number can use 11-70 pieces, the fatty acid of the fatty acid ester which consists of the alcohol of monovalence - 6 ** with which it changes, and carbon numbers 8-40 or fatty-acid amides, fatty-acid alkylamide, and fatty alcohol. These carbon may branch in the location of arbitration. As a location of branching, branching is [the 2 or 3rd place of iso **] desirable. Caprylic-acid octyl, lauric-acid ethyl, lauric-acid butyl, lauric-acid octyl, myristic-acid ethyl, myristic-acid butyl, MIRISUCHI acid octyl, myristic-acid 2 ethylhexyl, Palmitic-acid ethyl, palmitic-acid butyl, palmitic-acid octyl, palmitic-acid 2 ethylhexyl, Stearin acid ethyl, butyl stearate, stearin acid isobutyl, Stearin acid octyl, stearin acid 2 ethylhexyl, stearin acid amyl, stearin acid isoamyl, Stearin acid 2 ethyl pentyl, stearin acid 2 hexyl DESHIRU, stearin acid iso tridecyl, Octadecanamide, stearin acid alkylamide, stearin acid butoxy ethyl, anhydro sorbitan monostearate, anhydro sorbitan distearate, anhydro sorbitan tristearate, anhydro sorbitan tetra-stearate, and oleyl ones -- me - TO, oleyl alcohol, lauryl alcohol, and a montan wax -- carnauba wax etc. is and is independent -- or it can be constructed, united and used. moreover, as lubricant used for this invention, the so-called lubricating oil additive is also independent -- or -- constructing -- uniting -- coming out -- it can be used -- as a rust-proofer - - carrying out -- a ***** antioxidant (alkylphenol --) Benzotriazine, a tetraaza indene, sulfamide, guanidine, metal chelating agents, such as a nucleic acid, a pyridine, an amine, a hydroquinone, and EDTA A **** agent (a naphthenic acid, an alkenyl succinic acid, phosphoric acid, dilauryl phosphate, etc.), There are an oily agent, extreme pressure agents (rapeseed oil, lauryl alcohol, etc.), detergent dispersants (a dibenzyl sulfide, tricresyl phosphate, tributyl phosphite, etc.), a viscosity index improver, a pour point depressant, a **** agent, etc. What could use it, having made compound-ize and introduced these two or more characteristic groups into 1 molecule is sufficient as these lubricant. For example, a fluorine radical installation fatty acid, fluorine radical installation fatty acid ester, a siloxane installation fatty acid, siloxane installation fatty acid ester, etc. are raised. these lubricant -- a magnetic layer -- and -- or it is added in the range of 0.01 - 30 weight section to the binder 100 weight section of a back layer. About these, JP,43-23889,B, JP,48-24041,B, JP,48-18482,B, JP,44-18221,B, JP,47-28043,B, JP,57-56132,B, JP,59-8136,A, JP,59-8139,A, JP,61-85621,A, A U.S. Pat. No. 3423233 number, a U.S. Pat. No. 3470021 number, a U.S. Pat. No. 3492235 number, a U.S. Pat. No. 3497411 number, a U.S. Pat. No. 3523086 number, a U.S. Pat. No. 3625760 number, a U.S. Pat. No. 3630772 number, a U.S. Pat. No. 3634253 number, a U.S. Pat. No. 3642539 number, A U.S. Pat. No. 3687725 number, a U.S. Pat. No. 4135031 number, a U.S. Pat. No. 4497864 number, a U.S. Pat. No. 4552794 number, IBM technical SUKUROJA-Britten Day () [IBM Technical Disclosure] It is indicated by Maruzen stock issuance etc. in -967 or Bulletin Vol.9, No7 and p779 (December, 1966), erection RONIQU (ELEKTRONIK) 1961 year No12, p380, chemistry handbook, application section, and p954 1980.

[0020] As the dispersant used for this invention, and a distributed assistant A caprylic acid, a capric acid, a lauric acid, a myristic acid, a palmitic acid, stearin acid, oleic acid, an elaidic acid, linolic acid, a linolenic acid, a SUTEARO-RU acid, the fatty acid (R1 COOH and R1 -- the alkyl group of 1-39 carbon numbers --) of 2-40 carbon numbers, such as behenic acid, a maleic acid, and a phthalic acid The metallic soap (copper oleate), the fatty-acid amide which consist of the alkali metal (Li, Na, K, NH4+, etc.) of a phenyl group, an aralkyl radical, and the aforementioned fatty acid or alkaline earth metal (Mg, calcium, Ba, etc.), Cu, Pb, etc.; lecithin (soybean-oil lecithin) etc. is used. In addition, the higher alcohol of carbon numbers 4-40 and (a butanol, octyl alcohol, myristyl alcohol, stearyl alcohol, cetyl alcohol, isocetyl alcohol) these sulfates, a sulfonic acid, a phenyl sulfonic acid, an alkyl sulfonic acid, a sulfonate, phosphoric acid monoester, a phosphodiester, phosphoric acid triester, alkyl phosphonic acid, phenylphosphonic acid, an amine compound, etc. are usable. Moreover, a polyethylene glycol, polyethylene oxide, sulfo succinic acid, a sulfo succinic acid metal salt, sulfo succinate, etc. are usable. These dispersants are usually used by one or more kinds, and one kind of dispersant is added in the range of 0.005 - 20 weight section to the binder 100 weight section. The

operation of these dispersants may be made to put on the front face of ferromagnetic impalpable powder or nonmagnetic impalpable powder beforehand, and is in the middle of distributed, and may be added. Such a thing is shown in JP,39-28369,B, JP,44-17945,B, JP,44-18221,B, JP,48-7441,B, JP,48-15001,B, JP,48-15002,B, JP,48-16363,B, JP,49-39402,B, a U.S. Pat. No. 3387993 number, said 3470021 numbers, etc. [0021] as the antifungal agent used for this invention -- the 2-(4-thiazolyl)-benzimidazole N-(fluoro dichloro methylthio)-phthalimide, 10, and 10'-oxy-screw FENOKI sarcine, 2, 4 and 5, 6 tetra-chloro isophthalonitrile, P-tolyl diiodomethyl sulfone, triiodo allyl alcohol, a dihydroaceto acid, phenyl oleic acid mercury, an oxidization screw (tributyl tin), and a SARUCHIRUA scallion -- there is id etc. Such a thing is shown in for example, Kougaskutoshu, "chemistry and industrial" 32,904 (1979), etc. in "microorganism disaster and prevention technical" 1972. These antifungal agents are used in the range of 0.005 - 20 weight section to the binder 100 weight section.

[0022] As antistatic agents other than the carbon black used for this invention Natural surfactants [, such as a conductive powder; saponin], such as ** graphite, denaturation graphite, carbon black graft-polymer, tin oxide-antimony oxide, tin oxide, and titanium oxide-tin oxide-antimony oxide; An alkylene oxide system, a glycerol system, a glycidol system, Nonionic surface active agents, such as polyhydric alcohol, polyhydric-alcohol ester, and an alkylphenol EO adduct; High-class alkylamines, an annular amine, a hydantoin derivative, an amide amine, an ester amide, quarternary ammonium salt, and the heterocycles of a pyridine and others Cationic surface active agents, such as phosphonium or sulfonium; A carboxylic acid, a sulfonic acid, phosphonic acid, The anionic surface active agent; amino acid containing acidic groups, such as phosphoric acid, a sulfate radical, phosphonate, and a phosphoric ester radical; amphoteric surface active agents, such as a sulfuric acid of aminosulfonic acid and amino alcohol or phosphoric ester, and an alkyl betaine mold, etc. are used. A part of example of a surfactant compound which can be used as these antistatic agents JP,60-28025,A, a U.S. Pat. No. 2271623 number -- said -- No. 2240472 -- said -- No. 2288226 -- said -- No. 2676122 -- said -- No. 2676924 -- said -- No. 2676975 -- said -- No. 2691566 -- said -- No. 2727860 -- said -- No. 2730498 -- said -- No. 2742379 -- said -- No. 2739891 said -- No. 3068101 -- said -- No. 3158484 -- said -- No. 3201253 -- said -- No. 3210191 -- said -- No. 3294540 -- said -- No. 3415649 -- said -- No. 3441413 -- said -- No. 3442654 -- said -- No. 3475174 -- said -- the West German patent disclosure No. 3545974 (OLS) No. 1942665, British JP,1077317,B, said 1198450 numbers, etc. are begun, and it is "surface written by work "composition and application of surface active agent" (Maki-Shoten Publishing 1972 edition); A.W. Bailey besides Ryohei Oda. Active Age ENTUS" () [Interscience] publication Condominium lei TEDDO 1985 edition; T. "encyclopedia written by P. SHISURI- OBU surface -- active It is indicated by compendiums, such as Saiwai Shobo (1968) written by [age ENTUS and sixth ** / of 2nd volume"(chemical pub RISHU company 1964 edition); a "surfactant handbook" / (Sangyo Tosho Publishing Co., Ltd., December 20, Showa 41);] Hideo Marumo "an antistatic agent." these surfactants are independent -- or you may mix and add. The amount of these surfactants used in a magnetic-recording medium is per [0.01] ferromagnetic impalpable powder 100 weight section - 10 weight sections. Moreover, the amount of the back layer used is per [0.01] binder 100 weight section - 30 weight sections. Although these are used as an antistatic agent, it may sometimes be applied as the other objects, for example, distribution, amelioration of magnetic properties, lubricative amelioration, a spreading assistant, a wetting agent, a hardening accelerator, and a distributed accelerator.

[0023] As an organic solvent used in the case of distribution of this invention, kneading, and spreading By the ratio of arbitration, ketone system; methanols, such as an acetone, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, a cyclohexanone, an isophorone, and a tetrahydrofuran, ethanol, propanol, a butanol, isobutyl alcohol, isopropyl alcohol, Alcoholic system [, such as methyl cyclohexanol,]; Ester systems, such as methyl acetate, ethyl acetate, butyl acetate, isobutyl acetate, isopropyl acetate, ethyl lactate, and acetic-acid Glico-RUMONO ethyl ether; Diethylether, a tetrahydrofuran, Glico-RUJIMECHIRUE-Tell, Glico-RUMONO ethyl ether, Ether system [, such as dioxane,]; Tar systems, such as benzene, toluene, a xylene, cresol, chlorobenzene, and styrene (aromatic hydrocarbon); Chlorinated hydrocarbon, such as a methylene chloride, ethylene chloride, a carbon tetrachloride, chloroform, ethylene chlorohydrine, and dichlorobenzene, N, Things, such as N-dimethyl formaldehyde and a hexane, can be used. Moreover, these solvents are usually used by the ratio of arbitration at two or more sorts. Moreover, the impurities (the polymerization object of a solvent own [the], moisture, raw material component, etc.) of a minute amount may also be included in 1 or less % of the weight of an amount. These solvents are used in the 100 - 200000 weight section to the sum total solid

content 100 weight section of magnetic liquid or back liquid, and undercoat liquid. The rate of solid content of desirable magnetic liquid is 5 - 40 % of the weight. Moreover, the desirable rate of solid content of back liquid is 5 - 30 % of the weight. Drainage system solvents (water, alcohol, acetone, etc.) can also be used instead of an organic solvent.

[0024] formation of a magnetic-recording layer or a back layer is [arbitration] independent to an organic solvent combining the above-mentioned presentation etc. -- or it compounds, a spreading solution is created combining impregnation, the dissolution, mixing, distribution, kneading, and dilution in order of arbitration, and it carries out spreading, desiccation, and orientation on a base material. When using it as a tape or a disk, about 3-100 microns is preferably good the thickness of about 2.5-500 microns of a base material. As a raw material, plastics, such as polyethylenenaphthalate, polyethylene terephthalate, polyimide, and a polyamide, is desirable. these base materials -- being related -- for example, -- West German JP,3338854,B A, JP,59-116926,A, JP,61-129731,A, and U.S. Pat. No. 4388368 number; Yukio Mitsuishi work and "fiber and industrial" 31 volume It is indicated in p50 - 1975 [55,], etc. In the case of a video tape etc., the center line average surface roughness of these base materials has 0.1-30nm (nm) and desirable (cut-off value of 0.25mm). Moreover, the Young's modulus (F5 value) of these base materials responds to the object, and a cross direction and a longitudinal direction are 2 2-100kg/mm. It can choose.

[0025] There is especially no limit in the approach of distribution and kneading, and the addition sequence of each component, the addition location under distribution / kneading (resin, fine particles, lubricant, solvent, etc.), division addition of the same raw material, distributed temperature (0-80 degrees C), humidity, etc. can be set up suitably. A magnetic coating And a kneading machine usual to preparation of a back layer coating, for example, 2 roll mills, 3 roll mills, a ball mill, a pebble mill, a TRON mill, a Sand grinder, TSUE GUBARI (Szegvari) attritor -, a high-speed impeller, a disperser, high-speed strike-MMIRU, a high-speed impact mill, Despa -, a kneader, a high speed mixer, a ribbon blender, a ko kneader, an intensive mixer, a tumbler, a blender, Despa-THE -, a homogenizer, a monopodium screw extruder, a 2 shaft screw extruder, an ultrasonic disperser, etc. can be used. Usually, two or more preparations and per-continuum processing are performed for these distributions and kneading machines for distribution and kneading. The detail of the technique about kneading distribution is T.C.PATTON "Paint Flow and Pigment work Dispersion" (paint flow and pigment day Spa-John) (TE-. C . patton) 1964John. Wiley & Sons issuance (John wheelie and Suns) and Shin-ichi Tanaka work "an industrial ingredient" 25 volumes are indicated by the bibliography of 37 (1977) etc. and the books concerned. Since distribution and kneading are efficiently advanced as an auxiliary material of these distributions and kneading, the steel ball of the path of 10cm phi-0.05mmphi, a steel bead, a ceramic bead, a glass bead, and an organic polymer bead can be used with a spherical equivalent diameter. Moreover, these ingredients are not restricted to a globular form. Moreover, descriptions, such as U.S. Pat. No. 2581414 and 2855156, also have a publication. Kneading distribution can be performed according to the approach indicated by the above-mentioned books, the bibliography of the books concerned, etc. also in this invention, and a magnetic coating and a back layer coating can be prepared. a curing agent and a part -- addition machines, such as a mixing valve, may be used for an additive (the magnetic substance, a reactant high fatty acid, phosphoric acid, phosphonic acid, sulfonic acids, and these ester) just before spreading, and it may add them to coating liquid.

[0026] As an approach of applying the aforementioned coating liquid for magnetic-recording layers and the coating liquid for back layers, and undercoat liquid to up to a base material, the viscosity of coating liquid is adjusted to one to 20000 centistokes (25-degreeC). An air-doctor-coat, a blades coat, air NAIFUKO-TO, SUKUIZUKO-TO, an impregnation coat, a reverse roll coat, a transfer-roll coat, GURABIAKO-TO, KISUKO-TO, KIYASUTOKO-TO, SUPUREIKO-TO, RODDOKO-TO, a forward roll kneader coat, car TENKO-TO, an extrusion coat, A bar coat, an extrusion coat, etc. can be used, the other approaches are also possible and these concrete explanation is indicated by the "coating engineering" 253 page -277 page (Showa 46.3.20. issuance) of the Asakura Publishing issuance etc. at the detail. The sequence of spreading of these coating liquid can be chosen as arbitration, and before spreading of desired liquid, may continue and may perform under coat spreading. Moreover, simultaneous multilayer spreading, serial multilayer spreading, etc. may be performed to constitute a magnetic layer or a back layer from a multilayer. These are shown in the description of JP,57-123532,A, JP,62-37451,B, JP,59-142741,A, and JP,59-165239,A etc.

[0027] while the magnetic liquid applied on the base material by such approach like about 1-100-micrometer (it is 0.1 - 50 g/m2 at solid content) thickness dries the magnetic powder in a layer by 20-130-degreeC

promptly as occasion demands on a multistage story -- 500-5000 -- the direction of about G request (perpendicularity, straight side, width of face, and random --) After performing processing which carries out orientation to slant etc., the formed magnetic layer is dried in 0.1-10-micrometer thickness. It is usually carried out by part for part [for 10m/-], and 900m/, drying temperature is controlled by 20 degrees C - 130 degrees C in two or more desiccation zones, and the bearer rate of the base material at this time is the amount of residual solvents of the spreading film 0.01 - 40 mg/m2 It carries out. In this invention, supercalender processing is performed to a magnetic-recording medium after this, surface smoothing processing is performed, and it adjusts to the value of a request of the center line average surface roughness of a magnetic layer and a back layer, it judges in a desired configuration further, and the magnetic-recording object of this invention is manufactured. As for supercalender processing, at this time, it is desirable to use the metal roll of opposite. The bearer rate which a magnetic-recording medium processes at this time is usually performed by part for part [for 10m/-], and 900m/, and is usually processed with a metal roll multistage [2 times or more of], and, as for that molding temperature, it is desirable to carry out at 50 degrees C - 130 degrees C. With a metal roll, processing of the complementary may use a plastics comrade's combination, whenever superhard [, and], plastics and.

[0028] As for these manufacture approaches, it is desirable to perform the process of conditioning and surface treatment of fine particles, kneading and distribution, spreading, orientation and desiccation, data smoothing, heat treatment, EB processing, surface polish processing, decision, and rolling up continuously. These are shown in JP,40-23625,B, JP,39-28368,B, JP,47-38802,B, British JP,1191424,B, JP,48-11336,B, JP,49-53631,A, JP,50-112005,A, JP,51-77303,A, JP,52-17404,B, JP,60-70532,A, JP,2-265672,A, U.S. Pat. No. 3473960, U.S. Pat. No. 4728569, a U.S. Pat. No. 4746542 number description, etc. The approach shown in ** and JP,41-13181,B is considered to be a fundamental and important technique in this field.

[0029] Thus, after cutting out the created magnetic-recording medium, it rolls round to the reel of a desired plastics metallurgy group. the process before it just before rolling round -- setting -- a magnetic-recording medium (a magnetic layer, a back layer, an edge end face, base side) -- bar NISHU -- and -- or cleaning is desirable. Varnishing diminishes a part for the height of a magnetic-recording medium front face concretely with a hard ingredient like a sapphire cutting edge, a razor cutting edge, a superhard ingredient cutting edge, a diamond cutting edge, and a ceramic cutting edge, and makes a magnetic-recording medium dropping smoothness. Although eight or more are desirable as for the Mohs hardness of these ingredients, there is especially no limit and it just removes a projection. Especially the configuration of these ingredients does not need to be a cutting edge, and can be used also in a square shape, a round shape, and a configuration like a wheel (such construction material may be given to the cylindrical shape-like perimeter to rotate). Moreover, cleaning of a magnetic-recording medium is performed by carrying out a magnetic-recording medium surface in order to remove dirt and the excessive lubricant of a magnetic-recording medium front face, and carrying out wiping of a magnetic layer side, a back stratification plane, an edge end face, and the base side by the side of the back with a nonwoven fabric etc. As an ingredient of such wiping, various Japan Vilene BAIRIN, Toray Industries TORESHI, EKUSENU, trade name KIMUWAIPU, Fuji Photo Film various polish tapes, and a nonwoven fabric can use tissue paper etc. for the nonwoven fabric made of nylon, the nonwoven fabric made from polyester, the nonwoven fabric made from rayon, the nonwoven fabric made from acrylonitrile, a mixed nonwoven fabric, etc. These are indicated by JP,46-39309,B, JP,58-46768,B, JP,56-90429,A, JP,58-46767,B, JP,63-259830,A, JP,1-201824,A, etc. In especially this invention, it is required to process on the rotary knife or polish tape which consists of with a Mohs hardness of nine or more construction material, and, in the case of a rotary knife, it is desirable to be 180 contact angles or more and 900 or more revolutions of rotary knives, and to process. To process on a polish tape, the contact surface is required for a certain thing 0.1mm or more. The tension concerning the magnetic-recording medium at this time needs to be 200g or more per 1/2-inch width of face, and it is required for tension change before and after this processor to be 200g or more.

[0030]

[Example] An example explains this invention still more concretely below. the component shown here and the thing to which it is comparatively engaged in this industry that an operational sequence etc. is what can be changed in the range which does not deviate from the pneuma of this invention -- ** -- an intermediary is understood easily. Therefore, this invention should not be restricted to the following example. The section in an example shows ** to the weight section.

[0031] The magnetic coating (1) of the presentation shown in the example 1 following is kneaded by the opening kneader. After applying a presentation (2), distribute by the sand mill, and (3) is added before spreading. It applied on nonmagnetic base material polyethylenenaphthalate (Young's modulus 900kg/mm² of the direction of MD, Young's modulus 700kg/mm² of the direction of TD) with a thickness of 7.0 micrometers which gave undercoat beforehand so that it might adjust and the thickness of the magnetic layer after desiccation might be set to 2.0 micrometers.

[0032]

The end of a magnetic coating presentation (1) ferromagnetism alloy powder The 100 sections (Fe metal powder, 5 % of the weight of Si, specific-surface-area [S-BET]:60m² / g)

Phosphoric ester (phenyl sulfonic acid) The two sections Oleic acid iron The 0.1 sections Vinyl chloride copolymer resin The nine sections (the product made from the Nippon Zeon stock: MR110)

Urethane resin The three sections (Toyobo: UR8600)

Palmitic-acid 2 ethylhexyl The 0.5 sections Cyclohexanone The 30 sections Methyl ethyl ketone The 20 sections [0033]

(2) Carbon black (KONDAKU tex SC) The 0.4 sections Urethane resin The one section (Toyobo: UR8600) A methyl ethyl ketone The ten sections It is a distributed object above. Abrasive material (Sumitomo Chemical: Hit55) The ten sections Vinyl chloride resin The one section (Nippon Zeon: MR110)

Methyl ethyl ketone The 40 sections It is a distributed object above. Cyclohexanone The 60 sections [0034]

(3) Poly isocyanate () [Japanese polyurethane] : Coronate 3040 The three sections A methyl ethyl ketone The 50 sections Toluene The 30 sections Stearin acid dibutyl amide The 0.5 sections Myristic acid The 0.3 sections Stearin acid butoxy ethyl The 0.5 sections [0035] Magnetic field orientation processing and desiccation were performed in the state of a magnetic coating un-drying the nonmagnetic base material which applied the magnetic coating, and succeedingly, (2) was added and it applied to the following back coating (1) by the thickness after desiccation of 0.6 micrometers just before spreading. Furthermore, desiccation backward metal calender processing was performed 5 times by 100 degrees C, linear pressure 350 kg/cm, and rate 200 m/min, and the slit was carried out to 1/2 inch width of face after that. Succeedingly, the tape was processed with the wrapping tape of an alumina (0.5 micrometers) 2% diamond (1 micrometer)-98%, the magnetic layer was processed by the contact distance of 100mm, and tension 400g/width of face, and Hc1700Oe, SQ0.91, Ra3nm, gloss 260 (45-degree echo), and the video tape of back layer Ra7nm were created. The list of the result was shown in a table 1.

[0036]

Back coating presentation (1) carbon black (Cabot BP800) The 90 sections Carbon black (can KARUBU MTCl) The ten sections alpha-alumina (Sumitomo Chemical HIT100) The 0.2 sections A barium sulfate (Sakai chemistry BF 1) The 0.2 sections Stearin acid 2 ethylhexyl The 0.5 section Copper oleate The 0.1 sections Vinyl chloride copolymer resin The 40 sections (the product made from the Nippon Zeon stock: MR110)

Urethane resin The 30 sections (Toyobo: UR8300)

A cyclohexanone The 200 sections A methyl ethyl ketone 300 section (2) poly isocyanate (the product made from a Japanese polyurethane stock) : Coronate 3040 The 20 sections A methyl ethyl ketone The 3500 sections Toluene The 200 sections Silicone (Shin-etsu chemistry KF69) The 0.1 sections [0037]

table 1 Wrapping Abrasives Abrasives Initial head Transposition with VTR Damp Processing Height The number Wear Output difference Output (Tension) (nm) (KE / 100micrometer²) (mu/100H) (dB) Lowering (dB) example 1 **** (400g) 2 200 10 0 - 2 2 ** (350g) 4200 15 2 - 2 3 ** (300g) 6 200 23 3-1 4 ** (250g) 8 200 30 4 - 1 5 ** (200g) 12 200 35 6 - 16 ** (300g) 8 400 30 3 - 1 7 ** (300g) 7250 254 - Example 1 of 2 comparisons **** (50g) 14200 80 12 -42 **** 20 200 100 14 -2 3 ** 16 80 80 12 -6> [0038]

notes 1) The example 6 set the amount of abrasives (Hit55) to 15g in the example 1.

notes 2) The example 7 used abrasives as 0.5-micrometer chrome oxide in the example 1.

notes 3) The example 3 of a comparison set the amount of abrasives (Hit55) to 4.5g in the example 1.

notes 4) It is made to run two merits with M2VTR for new article 90 minutes, and initial head wear will be in 100:00. It converted in between.

notes 5) The VTR compatible difference prepared three sets of VTRs with which whenever [setting-angle / of an M2VTR head] differ, carried out record playback by one set, and searched for the output at that time, and the maximum output difference when playing the tape with another VTR.

(15/13 is blank)

MEK 40
CX 60
TOL 50

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-52541

(43)公開日 平成6年(1994)2月25日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 1 1 B	5/708	7215-5D		
	5/84	A 7303-5D		

審査請求 未請求 請求項の数6(全 13 頁)

(21)出願番号 特願平4-205734

(22)出願日 平成4年(1992)7月31日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 両毛 克己

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富
士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 目黒 克彦

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富
士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 堂下 廣昭

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富
士写真フイルム株式会社内

(54)【発明の名称】 磁気記録媒体及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 高出力・高密度記録と走行耐久性のきわめて優れた磁気記録媒体を提供することを目的とする。特に本発明はヘッド摩耗特性やヘッド汚れ等の走行耐久性にきわめて優れる磁気記録媒体を提供することを目的とする。

【構成】 非磁性支持体上に強磁性微粉末とバインダーおよびモース硬度8以上の研磨材を含む磁性層を設けた磁気記録媒体記録において、該磁性層の磁性層表面粗さの中心線より上に存在し且つ磁性層表層に存在する研磨材の上端部までの平均突起高さが15nm以下である磁気記録媒体と対向金属ロールでスーパーカレンダー処理し、次いでバーニッシュ処理する該磁気記録媒体の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非磁性支持体上に強磁性微粉末とバインダーおよびモース硬度8以上の研磨材を含む磁性層を設けた磁気記録媒体記録において、該磁性層の磁性層表面粗さの中心線より上に存在し且つ磁性層表面に存在する研磨材の上端部までの平均突起高さが15nm以下であることを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項2】 前記磁性層に含まれる研磨材がアルミナ、酸化クロム、ダイヤモンドより選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項第1項記載の磁気記録媒体。

【請求項3】 前記磁性層の表面粗さが0.1nmから6nmであり、且つ前記磁性層を塗設してなる非磁性支持体の裏面に表面粗さが2nm～15nmのバック層を有することを特徴とする請求項第1項記載の磁気記録媒体。

【請求項4】 前記磁性層の表面層に存在する研磨材が100 μm^2 あたり100～1000個であり、且つ前記磁性層に含まれる研磨材は強磁性微粉末100重量部あたり5～20重量部であることを特徴とする請求項第1項記載の磁気記録媒体。

【請求項5】 前記強磁性微粉末が比表面積47m²/g以上の金属粉末であることを特徴とする請求項第1項記載の磁気記録媒体。

【請求項6】 非磁性支持体上に強磁性微粉末とバインダーおよびモース硬度8以上の研磨材を含む磁性層を塗布した後、搬送速度10m/分～900m/分、成形温度50℃～130℃で2回以上、多段の対向金属ロールによりスーパーカレンダー処理し次いでバーニッシュ処理をして、磁性層表面に存在する研磨材の上端部までの平均突起高さを15nm以下とすることを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、磁性層と非磁性支持体からなる磁気記録媒体に関するものであり、更に詳しくは、VTRのヘッド摩耗とヘッド当りを改良し、高出力を保ち、VTRのヘッド汚れを抑制し、走行安定性に優れた磁性層を有する磁気記録媒体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般にオーディオ用、ビデオ用、コンピューター用（ディスク、メモリーテープ）等の磁気記録媒体として、強磁性微粉末をバインダー（結合剤）中に分散させた磁性層を非磁性支持体上に設けた磁気記録媒体が用いられている。従来これらの磁気記録媒体は、磁性層として強磁性微粉末、バインダー、モース硬度8以上の研磨材を含むものが使用されてきた。このうち特に研磨材はVTRでのヘッド汚れを抑制し、常に最良の画像と音声、データ記録を提供してきた。この目的のため様々な研磨材が提案され、特公昭49-39402号、

特開昭57-183628号、米国特許3630910号、特開昭57-179945号等に開示されている。近年、これらの磁気記録媒体は高密度記録が要求され、磁気記録媒体表面の超平滑化などにより再生出力/雑音の高出力化や低雑音化、強磁性微粉末の微粒子化、金属粉末化、高充填化、磁気記録媒体の薄手化が要求されている。また記録密度の向上や高画質化のためにはVTRでの磁気記録媒体への書き込み速度や呼び込み速度の短縮化や記録方式（アナログ方式からデジタル方式）の変更、記録幅の減少（5～20nm）や記録最短波長の減少（0.1～0.9 μm ）が必要で、ヘリカルスキャンVTRにおいてはヘッドシリンダー速度が5400RPM以上、またテープとヘッドとの相対速度も20m/secをはるかに越えるようになってきている。このような高出力や高速摺動適性を磁気記録媒体に持たせるためには、磁気記録媒体がVTRの走行系やヘッド、シリンダー系で走行安定性の確保が必要不可欠であり、この目的のために、さきに述べた研磨材以外にカーボンブラックや有機化合物の各種潤滑剤が用いられている。これらの磁気記録媒体の大きな問題点は、VTRヘッドとの相性である。高密度記録化のために薄手化、超平滑化を達成しようとしたとき、VTRのヘッドに対し摩擦係数を下げることがきわめて困難である。摩擦係数が増加する磁性層の表層が削れヘッドが汚れる。このため先に述べたような研磨材を磁性層中に添加するが、ヘッド汚れに対し充分効果があるような量を添加するとヘッド摩耗が著しく増加する。ヘッド摩耗が増加するとヘッド材質はより硬い方向にすることが提案され、このため再び磁性層の研磨材量を増やさなくてはならなくなる。

【0003】即ち従来の技術では磁気記録媒体とVTRヘッドとの摩擦係数の上昇に対する有効な手段は、研磨材の添加と潤滑剤の添加であった。磁気記録媒体記録のヘッドに対する汚れは研磨材を磁性層中に添加する事が、ヘッド汚れに対し効果がある。このような量を添加すると磁気記録媒体のVTRヘッドに対する摩耗が著しく増加する。ヘッド摩耗が増加するとヘッド材質はより硬い方向にすることが提案され、このため再び磁性層の研磨材量を増やさなくてはならなくなる。このように従来ヘッド摩耗とヘッド汚れのバランスはいずれかの特性を犠牲にするものであった。またVTRヘッドとの相性、即ち高密度記録化のために薄手化、超平滑化を達成しようとしたとき損なわれる出力に対し、VTRのヘッドに対する摩擦係数を低下させる為研磨材以外に潤滑剤の添加が行なわれる。摩擦係数低下のための潤滑剤の添加は出力低下やヘッド汚れを引き起こす磁性層の可塑性をもたらす。摩擦係数の低下と出力低下のバランスを取ることもきわめて困難であった。

【0004】また磁性層の表面に於ける研磨材の存在量を規定して耐久性を改良しようとする提案がされている。例えば特開昭61-57036号公報には、モース

3

硬度6以上の研磨材粒子を磁性粉に対して3~15wt%の割合で含有させ、且つ磁性層表面における単位面積当りの粒子の平均個数を0.25個/ μm^2 以上に定めた磁気記録媒体が開示されている。また特開昭60-93631号公報には、モース硬度7以上の非磁性研磨材粒子を磁性層表面100 μm^2 当たり20個以上に定めた磁気記録媒体が開示されている。しかしながら初期ヘッド摩耗、VTR互換出力差、低湿出力の全ての項目にわたって満足するものは得られなかった。

【0005】また特開昭63-183619号公報には、磁性層を塗布、乾燥し、カレンダー処理を施して硬化した後に、サファイアまたはダイヤモンドで作られたエッジを持つブレード走行する磁性層表面に押し当て、更に0.5~4 μm の粒径を有する円筒形ダイヤモンド砥石で磁性層表面を研磨加工する磁気記録媒体の製造方法が開示されている。また特開平3-162717号公報には、磁性層を塗布、乾燥し、カレンダー処理をし、得られた磁性層表面に超硬刃でバーニッシュする磁気記録媒体の製造方法が開示されている。しかしながら初期ヘッド摩耗、VTR互換出力差、低湿出力の全ての項目にわたって満足するものは得られなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】すなわち、本発明は、高出力・高密度記録と走行耐久性のきわめて優れた磁気記録媒体を提供することを目的とする。特に本発明はヘッド摩耗特性やヘッド汚れ等の走行耐久性にきわめて優れた磁気記録媒体を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】そこで本発明者らは磁性層表面に存在する研磨材の特性、形状等に着眼して鋭意検討した結果、AFM（原子間力顕微鏡）により磁性層表面に存在する研磨材の上端部までの平均突起高さが初期ヘッド摩耗、VTR互換出力差、低湿出力等の項目に大きく影響することを見だし本発明に至った。すなわち本発明の上記目的は、非磁性支持体上に強磁性微粉末とバインダーおよびモース硬度8以上の研磨材を含む磁性層を設けた磁気記録媒体記録において、該磁性層の磁性層表面粗さの中心線より上に存在し且つ磁性層表面に存在する研磨材の上端部までの平均突起高さが15nm以下であることを特徴とする磁気記録媒体によって達成できる。また好ましくは前記磁性層に含まれる研磨材がアルミナ、酸化クロム、ダイヤモンドより選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする磁気記録媒体によって達成できる。すなわち本発明の磁気記録媒体は、非磁性支持体上に強磁性微粉末とバインダー、モース硬度8以上の研磨材を含む磁性層を設け、該磁性層の磁性層表面粗さの中心線より上に存在し且つ磁性層表面に存在する研磨材の上端部までの平均突起高さを15nm以下とすることにより、VTRのヘッド摩耗が少なく走行耐久性に優れた磁気記録媒体を得たものである。好ましくは磁

4

性層に含まれる研磨材の少なくとも1種類がアルミナ、酸化クロム、ダイヤモンドで、磁性層の表面粗さが0.1nmから6nmである時、VTRヘッドと磁気記録媒体の耐久性に優れた磁気記録媒体が得られる。また磁性層の表面に存在する研磨材が100 μm^2 あたり100~1000個であり、磁性層に含まれる研磨材は強磁性微粉末100部あたり5~20重量部で、かつ磁性層の強磁性微粉末の比表面積が47 m^2/g 以上の金属粉末であることにより、高出力と適切な研磨能が得られる。また磁性層を塗設してなる非磁性支持体の裏面に表面粗さが2nm~15nmのバック層を有することによりきわめてすぐれた走行耐久性が得られる。

【0008】本発明の、磁性層の磁性層表面粗さの中心線より上に存在し且つ磁性層表面に存在する研磨材の上端部までの平均突起高さは以下の通り測定できる。AFM（原子間力顕微鏡）により磁性層表面に存在する研磨材を観測しながら磁性層表面粗さの曲線とその中心線を求め、磁性層の磁性層表面粗さの中心線より上に存在し且つ磁性層表面に存在する研磨材の上端部までの平均突起高さを測定し、顕微鏡写真により表面に存在する研磨材の位置を同定したあと磁性層の磁性層表面粗さの中心線より上に存在し且つ磁性層表面に存在する研磨材の上端部までの平均突起高さを $n=20$ で測定することにより確認できる。この場合、磁性層が多層構成の場合は最上層の磁性層中に存在する研磨材の平均粒子サイズは0.1~1 μm が適当で、この時の最上層の厚みは研磨材の平均粒子サイズ以下であっても構わない。磁性層が単層構成の場合は磁性層中に存在する研磨材の平均粒子サイズは0.1~1 μm が適当で、この時の単層の厚みは研磨材の平均粒子サイズ以上であることが好ましい。本発明では磁性層中に添加する研磨材量が強磁性微粉末100重量部あたり5~20重量部であることが好ましい。磁性層中に添加する研磨材量が強磁性微粉末100重量部あたり5重量部未満では、磁性層の磁性層表面粗さの中心線より上に存在する研磨材の平均突起高さが15nm以下を達成できる場合があるが、添加量が少ないため充分なクリーニング効果が得にくい。また磁性層中に添加する研磨材量が強磁性微粉末100重量部あたり20重量部以上では、磁性層の磁性層表面粗さの中心線より上に存在する研磨材の平均突起高さが15nmを越え、クリーニング効果は充分得ることは出来るが、ヘッド摩耗が異常に増加し磁気記録媒体として適当でない。

【0009】すなわち本発明は、非磁性支持体上に強磁性微粉末とバインダーおよびモース硬度8以上の研磨材を含む磁性層を設けてなる磁気記録媒体において、該磁性層の磁性層表面粗さの中心線より上に存在し且つ磁性層表面に存在する研磨材の上端部までの平均突起高さを15nm以下とすることにより、VTRのヘッド摩耗が少なく走行耐久性に優れた磁気記録媒体を得たものである。研磨材を磁気記録媒体に使用することは古くから知

5

られているが、従来知られている研磨材の粒子サイズや添加量では研磨材高さをコントロールする事は出来ない。研磨材の粒子サイズは従来0.01~2 μ m程度の物が使用され、また添加量としては強磁性微粉末100gあたり0.1~20重量部使用される。これらの形状は球形状、球形に近似した形状、角を有する形状などが使用されてきた。従来技術により作成された磁性層の磁性層表面粗さの中心線より上に存在し且つ磁性層表面に存在する研磨材の上端部までの平均突起高さは磁性層表面粗さの中心線から15nmを越えてしまい、VTRヘッド摩擦が多くなり走行耐久性に劣る磁気記録媒体しか得られなかった。このように研磨材の突起高さが高いとVTRヘッド摩擦が多くなり、VTRのヘッドライフが短寿命となる。VTRのヘッド摩擦を減少させるため研磨材の添加量を少なくすることは有効な手段であるが、磁気記録媒体のVTRヘッドに対するクリーニング効果が低減され、ヘッド目詰まりを生じた結果出力の低下が起り商品価値のないものとなる。

【0010】研磨材の突起高さは先ずカレンダーに金属ロールを用い、極力磁性層表面を平滑(6nm以下)にしたあと、研磨材の高さを後処理により制御することにより達成できる。すなわち非磁性支持体上に強磁性微粉末とバインダーおよびモース硬度8以上の研磨材を含む磁性層を塗布した後、搬送速度10m/分~900m/分、成形温度50℃~130℃で2回以上、多段の対向金属ロールによりスーパーカレンダー処理し次いでバーニッシュ処理をして、磁性層表面に存在する研磨材の上端部までの平均突起高さを15nm以下とすることが出来る。スーパーカレンダー処理及びバーニッシュ処理の詳細は後述する。かつ、この時磁性層に含まれる研磨材の少なくとも1種類がアルミナ、酸化クロム、ダイヤモンドを用いることが好ましい。磁性層の表面粗さはカレンダーで0.1nmから6nmとし、VTRヘッドと磁気記録媒体の耐久に優れる磁気記録媒体を得たものである。またこの時磁性層の表面に存在する研磨材を100 μ m²あたり100~1000個存在させ、磁性層に含まれる研磨材を強磁性微粉末100重量部あたり5~20重量部とし、磁性層の強磁性微粉末の比表面積が47m²/g以上の金属粉末を用いることにより、磁性体と磁性層、バック層の超平滑性により高出力を達成でき、かつ研磨材の突起高さと研磨材の個数を制御することにより適切な研磨能を得たものである。また磁性層を塗設してなる非磁性支持体の裏面のバック層の表面粗さは2nm~15nmとすることによりきわめてすぐれる走行耐久性及高CNを得たものである。また理由は明かでないが研磨材高さを本発明のように制御すると異なるヘッドに対する出力の確保が容易となる。また出力の落込みの原因となる1 μ sec、-2db程度のドロップアウトも大幅に改善されることが分かった。

【0011】本発明の磁気記録媒体は少なくとも、強磁

6

性微粉末、バインダー、研磨剤を含む磁性層を非磁性支持体上に塗設してなる基本構造を有するものである。本発明の磁気記録媒体においては、磁性層中に固体、液体の各種潤滑剤を含んでもよく、また磁性層を設けた非磁性支持体上の反対側の面には非磁性粉体(カーボンブラック、無機粉体、研磨剤、固体潤滑剤等)とバインダーを含むバック層を設ける。さらに本発明の磁気記録媒体においては、磁性層中の潤滑剤以外に防錆剤、防微剤、帯電防止剤、非磁性粉体、色素、有機磁性化合物、分散剤等を含んでもよく、また強磁性微粉末の異なるもしくは同一の磁性層からなる混合層、多層構成としても良い。

【0012】本発明の強磁性微粉末としては、 γ -Fe₂O₃、Co含有(被着、変成、ドーパ)の γ -Fe₂O₃、 γ -Fe₃O₄、Co含有(被着、変成、ドーパ)のFe₃O₄、 γ -FeOx、Co含有(被着、変成、ドーパ)の γ -FeOx(X=1.33~1.50)、CrO₂等も使用できるが、特に α -Fe、Co、Ni、Fe-Co合金、Fe-Co-Ni合金、Fe-Co-Ni-P合金、Fe-Co-Ni-B合金、Fe-Ni-Zn合金、Ni-Co合金、Co-Ni-Fe合金などの強磁性金属微粉末が好ましい。これら強磁性金属微粉末の粒子サイズは約0.005~1ミクロンの長さで、軸長/軸幅の比は、1/2~15/1程度である。又、これらの強磁性金属微粉末の比表面積は47~80m²/gより好ましくは53~70m²/g、抗磁力(Hc)は1250~2500Oe、含水率は0.1~2.0重量%、PHは3~11(5g磁性体/100g水)が好ましい。これらの強磁性微粉末の表面に、防錆剤、表面処理剤、分散剤、潤滑剤、帯電防止剤等をそれぞれの目的の為に分散に先だって溶剤中で含浸させて、吸着させてもよい。本発明の磁気記録媒体はこれら強磁性微粉末が結合剤中に分散された磁性層を非磁性支持体上に設けたものである。また強磁性合金粉末中の金属分は60重量%以上であり、そして金属分の70重量%以上が少なくとも1種類の強磁性金属あるいは合金(例、Fe、Fe-Co、Fe-Co-Ni、Co、Ni、Fe-Ni、Co-Ni、Co-Ni-Fe)であり、該金属分の40重量%以下、より好ましくは20重量%以下の範囲内で他の成分(例、Al、Si、S、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Y、Mo、Rh、Pd、Ag、Sn、Sb、Te、Ba、Ta、W、Re、Au、Hg、Pb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、B、P)を含むことのある合金や、窒化鉄や炭化鉄等を挙げることができる。特にこの中で金属鉄の強度を補う為にAl、Si、Crを単独ないしは混合して表面に設けることが好ましい。また、上記強磁性金属が少量の水酸化物または酸化物、アルカリ金属元素(Na、K、等)、アルカリ土類金属元素(Mg、Ca、Sr)を含むものなどであってもよい。これらの

強磁性金属粉末の製造方法は既に公知であり、本発明で用いる強磁性粉末の代表例である強磁性合金粉末についてもこれら公知の方法に従って製造することができる。

【0013】すなわち、強磁性合金微粉末の製造方法の例としては、下記の方法を挙げることができる。

(a) 複合有機酸塩（主としてシュウ酸塩）を水素などの還元性気体で還元する方法、(b) 酸化鉄を水素などの還元性気体で還元してFeあるいはFe-Co粒子などを得る方法、(c) 金属カルボニル化合物を熱分解する方法、(d) 強磁性金属の水溶液に水素化ホウ素ナトリウム、次亜リン酸塩あるいはヒドラジンなどの還元剤を添加して還元する方法、(e) 水銀陰極を用い強磁性金属粉末を電解析出させたのち水銀と分離する方法、

(f) 金属を低圧の不活性気体中で蒸発させて微粉末を得る方法、強磁性金属微粉末を使用する場合に、その形状に特に制限はないが通常は針状、粒状、サイコロ状、米粒状および板状のものなどが使用され特にさきに述べた針状比のものが好ましい。またこれら強磁性体の σ_s は100~210emu/gが好ましい。結晶子粒径は100~300Åが好ましい。さいころ状のものとしては立方体もしくは6面体、8面体の形状のものが好ましい。板状のものとしては板状/厚みの比が、3/1~30/1であるものが好ましい。これらの強磁性合金微粉末の例示は特開昭53-70397号、特開昭58-119609号、特開昭58-130435号、特開昭59-80901号、特開昭59-16903号、特開昭59-41453号、特公昭61-37761号、米国特許4447264号、米国特許4791021号、米国特許4931198号の公報等に記載されている。

【0014】本発明の磁性層やバック層に使用されるバインダーとしては従来公知の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、反応型樹脂、電子線硬化型樹脂、紫外線硬化型樹脂、可視光線硬化型樹脂やこれらの混合物が使用される。熱可塑性樹脂としては軟化温度が150℃以下、平均分子量が10000~300000、重合度が約50~2000程度のものでより好ましくは200~600程度であり、例えば塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル共重合体、塩化ビニル酢酸ビニルビニルアルコール共重合体、塩化ビニルビニルアルコール共重合体、塩化ビニル塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニルアクリロニトリル共重合体、アクリル酸エステルアクリロニトリル共重合体、アクリル酸エステル塩化ビニリデン共重合体、アクリル酸エステルスチレン共重合体、メタクリル酸エステルアクリロニトリル共重合体、メタクリル酸エステル塩化ビニリデン共重合体、メタクリル酸エステルスチレン共重合体、ウレタンエラストマー、ナイロン-シリコン系樹脂、ニトロセルロース-ポリアミド樹脂、ポリフッカビニル、塩化ビニリデンアクリロニトリル共重合体、ブタジエンアクリロニトリル共重合体、

ポリアミド樹脂、ポリビニルブチラール、セルロース誘導体（セルロースアセートブチレート、セルロースグアイアセート、セルローストリアセート、セルロースプロピオネート、ニトロセルロース、エチルセルロース、メチルセルロース、プロピルセルロース、メチルエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、アセチルセルロース等）、スチレンブタジエン共重合体、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、クロロビニルエーテルアクリル酸エステル共重合体、アミノ樹脂、各種の合成ゴム系の熱可塑性樹脂及びこれらの混合物等が使用される。これらの樹脂の例示は特公昭37-6877号、特公昭39-12528号、特公昭39-19282号、特公昭40-5349号、特公昭40-20907号、特公昭41-9463号、特公昭41-14059号、特公昭41-16985号、特公昭42-6428号、特公昭42-11621号、特公昭43-4623号、特公昭43-15206号、特公昭44-2889号、特公昭44-17947号、特公昭44-18232号、特公昭45-14020号、特公昭45-14500号、特公昭47-18573号、特公昭47-22063号、特公昭47-22064号、特公昭47-22068号、特公昭47-22069号、特公昭47-22070号、特公昭47-27886号、特開昭57-133521、特開昭58-137133、特開昭58-166533、特開昭58-222433、特開昭59-58642等、米国特許4571364号、米国特許4752530号の公報等に記載されている。

【0015】熱硬化性樹脂又は反応型樹脂としては塗布液の状態では200、000以下の分子量であり、塗布、乾燥後に加熱加湿することにより、縮合、付加等の反応により分子量は無限大のものとなる。又、これらの樹脂のなかで、樹脂が熱分解するまでの間に軟化又は溶融しないものが好ましい。具体的には例えばフェノール樹脂、フェノキシ樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタンポリカーボネート樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、シリコン樹脂、アクリル系反応樹脂（電子線硬化樹脂）、エポキシ-ポリアミド樹脂、ニトロセルロースメラミン樹脂、高分子量ポリエステル樹脂とイソシアネートプレポリマーの混合物、メタクリル酸塩共重合体とジイソシアネートプレポリマーの混合物、ポリエステルポリオールとポリイソシアネートとの混合物、尿素ホルムアルデヒド樹脂、低分子量グリコール/高分子量ジオール/トリフェニルメタントリイソシアネートの混合物、ポリアミン樹脂、ポリイミン樹脂及びこれらの混合物等である。これらの樹脂の例示は特公昭39-8103号、特公昭40-9779号、特公昭41-7192号、特公昭41-8016号、特公昭41-14275号、特公昭42-18179号、特公昭43-12081号、特公昭44-28023号、特公昭45-14501号、特公

昭45-24902号, 特公昭46-13103号, 特公昭47-22065号 特公昭47-22066号, 特公昭47-22067号, 特公昭47-22072号, 特公昭47-22073号 特公昭47-28045号, 特公昭47-28048号, 特公昭47-28922号等の公報に記載されている。これらの熱可塑, 熱硬化性樹脂, 反応型樹脂は, 樹脂としてもつたる官能基以外の官能基としてカルボン酸(COOM), スルフィン酸, スルフェン酸, スルホン酸(SO₃M), 燐酸(PO(OM)(OM)), ホスホン酸, 硫酸(OSO₃M), 及びこれらのエステル基等の酸性基(MはH、アルカリ金属、アルカリ土類金属、炭化水素基)、アミノ酸類; アミノスルホン酸類, アミノアルコールの硫酸または燐酸エステル類, アルキルベタイン型等の両性類基, アミノ基, イミノ基, イミド基, アミド基等また, 水酸基, アルコキシ基, チオール基, アルキルチオ基, ハロゲン基(F, Cl, Br, I), シリル基, シロキサン基, エポキシ基, イソシアナト基, シアノ基, ニトリル基, オキソ基, アクリル基, フォスフィン基を通常1種以上6種以内含み, 各々の官能基は樹脂1gあたり1×10⁻⁶e q~1×10⁻²e q含む事が好ましい。該樹脂のなかで特にスルホン酸, 燐酸, フォスホン酸, エポキシ基, 水酸基の少なくとも1つ以上の官能基を有する樹脂が好ましい。

【0016】本発明の磁性層やバック層に用いるポリイソシアネートとしては, トリレンジイソシアネート, 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート, ヘキサメチレンジイソシアネート, キシリレンジイソシアネート, ナフチレン-1, 5-ジイソシアネート, オートルイジンジイソシアネート, イソホロンジイソシアネート, トリフェニルメタントリイソシアネート, イソホロンジイソシアネート等のイソシアネート類, 又当該イソシアネート類とポリアルコールとの生成物, 又イソシアネート類の縮合に依って生成した2~10量体のポリイソシアネート, 又ポリイソシアネートとポリウレタンとの生成物で末端官能基がイソシアネートであるもの等を使用することができる。これらポリイソシアネート類の平均分子量は100~20000のものが好適である。これらポリイソシアネートの市販されている商品名としては, コロネートL, コロネートHL, コロネート2030, コロネート2031, ミリオネートMR, ミリオネートMTL(日本ポリウレタン株製), タケネートD-102, タケネートD-110N, , タケネートD-200, タケネートD-202, タケネート300S, タケネート500(武田薬品株製), スミジュールT-80, スミジュール44S, スミジュールPF, スミジュールL, スミジュールNデスモジュールL, デスモジュールIL, デスモジュールN, デスモジュールHL, デスモジュールT65, デスモジュール15, デスモジュールR, デスモジュールRF, デスモジュールSL,

デスモジュールZ4273(住友バイエル社製)等があり, これらを単独若しくは硬化反応性の差を利用して二つ若しくはそれ以上の組み合わせによって使用することができる。又, 硬化反応を促進する目的で, 水酸基(ブタンジオール, ヘキサジオール, 分子量が1000~10000のポリウレタン, 水等), アミノ基(モノメチルアミン, ジメチルアミン, トリメチルアミン等)を有する化合物や金属酸化物の触媒や鉄アセチルアセトネート等の触媒を併用する事も出来る。これらの水酸基やアミノ基を有する化合物は多官能である事が望ましい。これらポリイソシアネートは磁性層, バック層とも結合剤樹脂とポリイソシアネートの総量100重量部あたり2~70重量部で使用する事が好ましく, よりこのましくは5~50重量部である。これらの例示は特開昭60-131622号, 特開昭61-74138号等の公報において示されている。これらの結合剤の単独又は組合わされたものが使われ, ほかに添加剤が加えられる。磁性層の強磁性微粉末と結合剤との混合割合は重量比で強磁性微粉末100重量部に対して結合剤3~100重量部の範囲で使用される。バック層の微粉末と結合剤の混合割合は重量比で微粉末100重量部に対して結合剤8~150重量部の範囲で使用される。添加剤としては分散剤, 潤滑剤, 研磨剤, 帯電防止剤, 酸化防止剤, 溶剤等が加えられる。

【0017】本発明の磁性層およびもしくはバック層に使用されるカーボンブラックはゴム用ファーンズ, ゴム用サーマル, カラー用ブラック, アセチレンブラック等を用いる事ができる。これらカーボンブラックはテープの帯電防止剤, 遮光剤, 摩擦係数調節剤, 耐久性向上を目的として使用される。これらカーボンブラックの米国における略称の具体例をしめすとSAF, ISAF, IISAF, T, HAF, SPF, FF, FEF, HMF, GPF, APF, SRF, MPF, ECF, SCF, CF, FT, MT, HCC, HCF, MCF, LFF, RCF等があり, 米国のASTM規格のD-1765-82aに分類されているものを使用することができる。本発明に使用されるこれらカーボンブラックの平均粒子サイズは5~1000ミリミクロン(電子顕微鏡), 窒素吸着法比表面積は1~800m²/g, PHは4~11(JIS規格K-6221-1982法), ジブチルフタレート(DBP)吸油量は10~800ml/100g(JIS規格K-6221-1982法)である。本発明に使用されるカーボンブラックのサイズは, 塗布膜の表面電気抵抗を下げる目的で5~100ミリミクロンのカーボンブラックを, また塗布膜の強度を制御するときに50~1000ミリミクロンのカーボンブラックをもちいる。また塗布膜の表面粗さを制御する目的で表面の平滑化のためにより微粒子のカーボンブラック(100ミリミクロン未満)を, 粗面化して摩擦係数を下げる目的で粗粒子のカーボンブラック(100

ミリミクロン以上)をもちいる。このようにカーボンブラックの種類と添加量は磁気記録媒体に要求される目的に応じて使い分けらる。また、これらのカーボンブラックを、後述の分散剤などで表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用してもよい。また、カーボンブラックを製造するときの炉の温度を2000℃以上で処理して表面の一部をグラファイト化したものも使用できる。また、特殊なカーボンブラックとして中空カーボンブラックを使用することもできる。磁性層の場合強磁性微粉末100部に対して0.1~20重量部で用いることが望ましい。バック層の場合結合剤100重量部に対して20~400重量部で用いることが望ましい。バック層に使用出来るカーボンブラックは例えば『カーボンブラック便覧』、カーボンブラック協会編、(昭和46年発行)を参考にすることが出来る。これらカーボンブラックの例示は米国特許4539257号、米国特許4614685号、特開昭61-92424号、特開昭61-99927号の公報等に記載されている。

【0018】本発明の磁性層もしくはバック層で用いられる研磨剤は磁気テープの耐久性を向上させるために用いられ、一般的に研磨作用若しくは琢磨作用をもつ材料で α -アルミナ、 γ -アルミナ、 α 、 γ -アルミナ 熔融アルミナ、酸化クロム、ダイヤモンドのうち少なくとも一種以上を用いることが好ましい。これ以外の研磨材として炭化珪素、酸化セリウム、コランダム、 α -酸化鉄、ザクロ石、エメリー(主成分:コランダムと磁鉄鉱)、ガーネット、珪石、窒化珪素、窒化硼素、炭化モリブデン、炭化硼素、炭化タングステン、チタンカーバイド、トリポリ、ケイソウ土、ドロマイト等で、主としてモース硬度6以上の材料を1乃至4種類の組合わせて使用することが好ましい。これらの研磨剤は平均粒子サイズが0.005~5ミクロンの大きさのものが使用され、特に好ましくは0.01~2ミクロンである。これらの研磨剤は磁性層の強磁性微粉末100重量部に対して0.1~20重量部で用いることが望ましい。またこれらの研磨剤はバック層の非磁性粉体100重量部に対して0.01~5重量部で用いることが望ましい。これらの具体例としては住友化学工業製のAKP1、AKP15、AKP20、AKP30、AKP50、AKP80、Hit50、Hit100等が挙げられる。これらについては特公昭52-28642号、特公昭49-39402号、特開昭63-98828号、米国特許3687725号、米国特許3007807号、米国特許3041196号、米国特許3293066号、米国特許3630910号、米国特許3833412号、米国特許4117190号、英国特許1145349号、西独特許853211号等に記載されている。

【0019】本発明の磁性層およびもしくはバック層に使用される粉末状潤滑剤としては、グラファイト、二硫化モリブデン、窒化硼素、弗化黒鉛、炭酸カルシウム、

硫酸バリウム、酸化珪素、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、二硫化タングステン等の無機微粉末、アクリルスチレン系樹脂微粉末、ベンゾグアナミン系樹脂微粉末、メラミン系樹脂微粉末、ポリオレフィン系樹脂微粉末、ポリエステル系樹脂微粉末、ポリアミド系樹脂微粉末、ポリイミド系樹脂微粉末、ポリフッカエチレン系樹脂微粉末等の樹脂微粉末等がある。また有機化合物系潤滑剤としてはシリコンオイル(ジアルキルポリシロキサン、ジアルコキシポリシロキサン、フェニルポリシロキサン、フルオロアルキルポリシロキサン(信越化学製KF96、KF69等))、脂肪酸変性シリコンオイル、フッ素アルコール、アルカン(流動パラフィン)、ポリオレフィン(ポリエチレンワックス、ポリプロピレン等)、ポリグリコール(エチレングリコール、ポリエチレンオキシドワックス等)、テトラフルオロエチレンオキシドワックス、ポリテトラフルオログリコール、パーフルオロアルキルエーテル、パーフルオロ脂肪酸、パーフルオロ脂肪酸エステル、パーフルオロアルキル硫酸エステル、パーフルオロアルキルスルホン酸エステル、パーフルオロアルキルベンゼンスルホン酸エステル、パーフルオロアルキル燐酸エステル等(例えばライトックス等)の弗素や珪素を導入した化合物、アルキル硫酸エステル、アルキルスルホン酸エステル、アルキルホスホン酸トリエステル、アルキルホスホン酸モノエステル、アルキルホスホン酸ジエステル、アルキル燐酸エステル、琥珀酸エステル等の有機酸および有機酸エステル化合物、トリアザインドリジン、テトラアザインデン、ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアジン、ベンゾジアゾール、EDTA等の窒素・硫黄を含む複素(ヘテロ)環化合物、炭素数10~40の一塩基性脂肪酸と炭素数2~40個の一価のアルコールもしくは二価のアルコール、三価のアルコール、四価のアルコール、六価のアルコールのいずれか1つもしくは2つ以上とから成る脂肪酸エステル類、炭素数10個以上の一塩基性脂肪酸と該脂肪酸の炭素数と合計して炭素数が11~70個と成る一価~六価のアルコールから成る脂肪酸エステル類、炭素数8~40の脂肪酸或いは脂肪酸アミド類、脂肪酸アルキルアミド類、脂肪酸族アルコール類も使用できる。これらの炭素は任意の場所で分岐していても良い。分岐の場所としては、イソや2、3位分岐が好ましい。カプリル酸オクチル、ラウリン酸エチル、ラウリン酸ブチル、ラウリン酸オクチル、ミリスチン酸エチル、ミリスチン酸ブチル、ミリスチン酸オクチル、ミリスチン酸2エチルヘキシル、パルミチン酸エチル、パルミチン酸ブチル、パルミチン酸オクチル、パルミチン酸2エチルヘキシル、ステアリン酸エチル、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸イソブチル、ステアリン酸オクチル、ステアリン酸2エチルヘキシル、ステアリン酸アミル、ステアリン酸イソアミル、ステアリン酸2エチルベンチル、ステアリン酸2ヘキシルデシル、ステアリン酸イソトリデシル、ス

13

テアリン酸アミド、ステアリン酸アルキルアミド、ステアリン酸ブトキシエチル、アンヒドロソルビタンモノステアレート、アンヒドロソルビタンジステアレート、アンヒドロソルビタントリステアレート、アンヒドロソルビタンテトラステアレート、オレイルオレート、オレイルアルコール、ラウリルアルコール、モンタンワックス、カルナウバワックス、等が有り単独若しくはくみあわせ使用出来る。また本発明に使用される潤滑剤としては所謂潤滑油添加剤も単独若しくはくみあわせて使用出来、防錆剤として知られている酸化防止剤（アルキルフェノール、ベンゾトリアジン、テトラアザインデン、スルファミド、グアニジン、核酸、ピリジン、アミン、ヒドロキノン、EDTA等の金属キレート剤）、錆止め剤（ナフテン酸、アルケニルコハク酸、燐酸、ジラウリルフォスフェート等）、油性剤（ナタネ油、ラウリルアルコール等）、極圧剤（ジベンジルスルフィド、トリクレジルフォスフェート、トリブチルホスファイト等）、清浄分散剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、泡どめ剤等がある。これらの潤滑剤は複合化させて使用してもよく1分子中にこれらの特性基を2つ以上導入したのも

10 てもよい。例えば弗素基導入脂肪酸、弗素基導入脂肪酸エステル、シロキサン導入脂肪酸、シロキサン導入脂肪酸エステル等があげられる。これらの潤滑剤は磁性層およびもしくはバック層の結合剤100重量部に対して0.01~30重量部の範囲で添加される。これらについては、特公昭43-23889号、特公昭48-24041号、特公昭48-18482号、特公昭44-18221、特公昭47-28043号、特公昭57-56132、特開昭59-8136号、特開昭59-8139号、特開昭61-85621号、米国特許3423233号、米国特許3470021号、米国特許3492235号、米国特許3497411号、米国特許3523086号、米国特許3625760号、米国特許3630772号、米国特許3634253号、米国特許3642539号、米国特許3687725号、米国特許4135031号、米国特許4497864号、米国特許4552794号、アイビーエムテクニカルディスクロジャブリテン（IBM Technical Disclosure Bulletin）Vol. 9, No7, p779（1966年12月）、エレクトロニク（ELEKTRONIK）1961年No12, p380、化学便覧、応用編、p954-967、1980年丸善株発行等に記載されている。

【0020】本発明に使用する分散剤、分散助剤としては、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、エライジン酸、リノール酸、リノレン酸、ステアロール酸、ベヘン酸、マレイン酸、フタル酸等の炭素数2~40個の脂肪酸（ R_1COOH 、 R_1 は炭素数1~39個のアルキル基、フェニル基、アラルキル基）、前記の脂肪酸の

50

14

アルカリ金属（Li, Na, K, NH_4^+ 等）またはアルカリ土類金属（Mg, Ca, Ba等）、Cu, Pb等から成る金属石鹸（オレイン酸銅）、脂肪酸アミド；レシチン（大豆油レシチン）等が使用される。この他に炭素数4~40の高級アルコール、（ブタノール、オクチルアルコール、ミリスチルアルコール、ステアシルアルコール、セチルアルコール、イソセチルアルコール）及びこれらの硫酸エステル、スルホン酸、フェニルスルホン酸、アルキルスルホン酸、スルホン酸エステル、燐酸モノエステル、燐酸ジエステル、燐酸トリエステル、アルキルホスホン酸、フェニルホスホン酸、アミン化合物等も使用可能である。また、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキサイド、スルホ琥珀酸、スルホ琥珀酸金属塩、スルホ琥珀酸エステル等も使用可能である。これらの分散剤は通常一種以上で用いられ、一種の分散剤は結合剤100重量部に対して0.005~20重量部の範囲で添加される。これら分散剤の使用方法は、強磁性微粉末や非磁性微粉末の表面に予め被着させても良く、また分散途中で添加してもよい。このようなものは、例えば特公昭39-28369号、特公昭44-17945号、特公昭44-18221号、特公昭48-7441号、特公昭48-15001号、特公昭48-15002号、特公昭48-16363号、特公昭49-39402号、米国特許3387993号、同3470021号等に於いて示されている。

【0021】本発明に用いる防微剤としては2-（4-チアゾリル）-ベンズイミダゾール、N-（フルオロジクロロメチルチオ）-フタルイミド、10, 10'-オキシビスフェノキサルシン、2, 4, 5, 6テトラクロロイソフタロニトリル、P-トリルジヨードメチルスルホン、トリヨードアリルアルコール、ジヒドロアセト酸、フェニルオレイン酸水銀、酸化ビス（トリブチル錫）、サルチルアニライド等がある。このようなものは、例えば「微生物災害と防止技術」1972年工学図書、「化学と工業」32, 904（1979）等に於いて示されている。これらの防微剤は結合剤100重量部に対して0.005~20重量部の範囲で使用される。

【0022】本発明に用いるカーボンブラック以外の帯電防止剤としてはグラファイト、変性グラファイト、カーボンブラックグラフトポリマー、酸化錫-酸化アンチモン、酸化錫、酸化チタン-酸化錫-酸化アンチモン、等の導電性粉末；サポニン等の天然界面活性剤；アルキレンオキサイド系、グリセリン系、グリシドール系、多価アルコール、多価アルコールエステル、アルキルフェノールEO付加体等のノニオン界面活性剤；高級アルキルアミン類、環状アミン、ヒダントイン誘導体、アミドアミン、エステルアミド、第四級アンモニウム塩類、ピリジンそのほかの複素環類、ホスホニウムまたはスルホニウム類等のカチオン界面活性剤；カルボン酸、スルホン酸、ホスホン酸、燐酸、硫酸エステル基、ホスホン酸

エステル、燐酸エステル基などの酸性基を含むアニオン界面活性剤；アミノ酸類；アミノスルホン酸類，アミノアルコールの硫酸または燐酸エステル類，アルキルベタイン型等の両性界面活性剤等が使用される。これら帯電防止剤として使用し得る界面活性剤化合物例の一部は特開昭60-28025号、米国特許2271623号、同2240472号、同2288226号、同2676122号、同2676924号、同2676975号、同2691566号、同2727860号、同2730498号、同2742379号、同2739891号、同3068101号、同3158484号、同3201253号、同3210191号、同3294540号、同3415649号、同3441413号、同3442654号、同3475174号、同3545974号、西独特許公開(OLS)1942665号、英国特許1077317号、同1198450号等をはじめ、小田良平他著『界面活性剤の合成とその応用』（槇書店1972年版）；A. W. ベイリ著『サーフエス アクティブ エージェンツ』（インターサイエンス パブリケーション コーポレイテッド1985年版）；T. P. シスリー著『エンサイクロペディア オブ サーフエスアクティブ エージェンツ、第2巻』（ケミカルパブリッシュカンパニー1964年版）；『界面活性剤便覧』第六刷（産業図書株式会社、昭和41年12月20日）；丸茂秀雄著『帯電防止剤』幸書房（1968）等の成書に記載されている。これらの界面活性剤は単独または混合して添加しても良い。磁気記録媒体における、これらの界面活性剤の使用量は、強磁性微粉末100重量部当たり0.01~10重量部である。またバック層での使用量は結合剤100重量部当たり0.01~30重量部である。これらは帯電防止剤として用いられるものであるが、時としてそのほかの目的、例えば分散、磁気特性の改良、潤滑性の改良、塗布助剤、湿潤剤、硬化促進剤、分散促進剤として適用される場合もある。

【0023】本発明の分散、混練、塗布の際に使用する有機溶媒としては、任意の比率でアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、テトラヒドロフラン等のケトン系；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルシクロヘキサノールなどのアルコール系；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸イソプロピル、乳酸エチル、酢酸グリコールモノエチルエーテル等のエステル系；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、グリコールジメチルエーテル、グリコールモノエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル系；ベンゼン、トルエン、キシレン、クレゾール、クロルベンゼン、スチレンなどのタール系（芳香族炭化水素）；メチレンクロライド、エチレンクロライド、四塩化炭素、ク

ロロホルム、エチレンクロルヒドリン、ジクロルベンゼン等の塩素化炭化水素、N、N-ジメチルホルムアルデヒド、ヘキサン等のものが使用できる。またこれら溶媒は通常任意の比率で2種以上で用いる。また1重量%以下の量で微量の不純物（その溶媒自身の重合物、水分、原料成分等）を含んでもよい。これらの溶剤は磁性液もしくはバック液、下塗液の合計固形分100重量部に対して100~200000重量部で用いられる。好ましい磁性液の固形分率は5~40重量%である。またバック液の好ましい固形分率は5~30重量%である。有機溶媒の代わりに水系溶媒（水、アルコール、アセトン等）を使用することもできる。

【0024】磁気記録層やバック層の形成は上記の組成などを任意に組合せて有機溶媒に単独もしくは複合して含浸、溶解、混合、分散、混練、希釈を任意の順序で組み合わせて塗布溶液を作成して支持体上に塗布・乾燥・配向する。テープもしくはディスクとして使用する場合には支持体の厚み2.5~500ミクロン程度、好ましくは3~100ミクロン程度が良い。素材としてはポリエチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、ポリアミド等のプラスチックが好ましい。これら支持体に関しては例えば西独特許3338854A、特開昭59-116926号、特開昭61-129731号、米国特許4388368号；三石幸夫著、『繊維と工業』31巻 p50~55、1975年などに記載されている。ビデオテープ等の場合これら支持体の中心線平均表面粗さは0.1~30ナノメートル（nm）（カットオフ値0.25mm）が好ましい。またこれら支持体のヤング率（F5値）は目的に応じて、巾方向、長手方向とも2~100Kg/mm²を選択することが出来る。

【0025】分散、混練の方法には特に制限はなく、また各成分の添加順序（樹脂、粉体、潤滑剤、溶媒等）、分散・混練中の添加位置、同一原料の分割添加、分散温度（0~80℃）、湿度などは適宜設定することができる。磁性塗料およびバック層塗料の調製には通常の混練機、例えば、二本ロールミル、三本ロールミル、ボールミル、ベブルミル、トロンミル、サンドグラインダー、ツエグバリ（Szegvari）アトライター、高速インペラー、分散機、高速ストーンミル、高速度衝撃ミル、ディスパー、ニーダー、高速ミキサー、リボンブレンダー、コニーダー、インテンシブミキサー、タンブラー、ブレンダー、ディスパーザー、ホモジナイザー、単軸スクリュウ押し出し機、二軸スクリュウ押し出し機、及び超音波分散機などを用いることができる。通常分散・混練にはこれらの分散・混練機を複数備え、連続的に処理を行う。混練分散に関する技術の詳細は、T. C. PATTON著（デー・シー・パットン）“Paint Flow and Pigment Dispersion”（ペイント フロー アンド ピグメントデ

17

イ スパージョン) 1964年 John Wiley & Sons 社発行 (ジョン ウィリー アンド サンズ) や田中信一著『工業材料』25巻37(1977) などや当該書籍の引用文献に記載されている。これら分散、混練の補助材料として分散・混練を効率よく進めるため、球相当径で10cmφ~0.05mmφの径のスチールボール、スチールビーズ、セラミックビーズ、ガラスビーズ、有機ポリマービーズを用いることが出来る。またこれら材料は球形に限らない。また、米国特許第2581414号及び同第285156号などの明細書にも記載がある。本発明においても上記の書籍や当該書籍の引用文献などに記載された方法に準じて混練分散を行い磁性塗料およびバック層塗料を調製することができる。硬化剤や一部添加剤(磁性体と反応性の高い脂肪酸、燐酸、ホスホン酸、スルホン酸、及びこれらのエステル類)は、塗布直前にミキシングバルブ等の添加機を用いて、塗布液に添加してもよい。

【0026】支持体上へ前記の磁気記録層用塗布液ならびにバック層用塗布液、下塗液を塗布する方法としては塗布液の粘度を1~20000センチストークス(25°C)に調整し、エアードクターコート、ブレードコート、エアナイフコート、スクイズコート、含浸コート、リバースロールコート、トランスファーロールコート、グラビアコート、キスコート、キャストコート、スプレイコート、ロッドコート、正回転ロールコート、カーテンコート、押出コート、バーコート、エクストルージョンコート等が利用出来、その他の方法も可能であり、これらの具体的説明は朝倉書店発行の『コーティング工学』253頁~277頁(昭和46.3.20.発行)等に詳細に記載されている。これら塗布液の塗布の順番は任意に選択でき、また所望の液の塗布の前に下塗り層塗布を連続して行っても良い。また磁性層もしくはバック層を多層で構成したいときは、同時多層塗布、逐次多層塗布等を行ってもよい。これらは、例えば、特開昭57-123532号公報、特公昭62-37451号公報、特開昭59-142741号公報、特開昭59-165239号公報の明細書等にしめされている。

【0027】このような方法により、支持体上に約1~100μm(固形分で0.1~50g/m²)厚みほどで塗布された磁性液は必要により層中の磁性粉末を直ちに20~130°Cで多段階で乾燥しながら500~5000G程で所望の方向(垂直、長手、幅、ランダム、斜め等)へ配向させる処理を施したのち、形成した磁性層を0.1~10μm厚みに乾燥する。このときの支持体の搬送速度は、通常10m/分~900m/分でおこなわれ、複数の乾燥ゾーンで乾燥温度を20°C~130°Cで制御し塗布膜の残留溶剤量を0.01~40mg/m²とする。本発明ではこのあとスーパーカレンダー処理を磁気記録媒体に施し表面平滑化加工を施し、磁性層とバック層の中心線平均表面粗さを所望の値に調整し、

18

さらに所望の形状に裁断して、本発明の磁気記録体を製造する。このときスーパーカレンダー処理は、対向の金属ロールを用いることが好ましい。このとき磁気記録媒体の処理する搬送速度は通常10m/分~900m/分でおこなわれ、通常2回以上の多段の金属ロールで処理し、その成形温度は50°C~130°Cで行なうことが好ましい。その余の処理は金属ロールと超硬度プラスチック、超硬度プラスチック同志の組合せを用いてもよい。

【0028】これらの製造方法は粉体の予備処理・表面処理、混練・分散、塗布・配向・乾燥、平滑処理、熱処理、EB処理、表面研磨処理、裁断、巻き取りの工程を連続して行うことが望ましい。これらは、例えば、特公昭40-23625号公報、特公昭39-28368号公報、特公昭47-38802号公報、英国特許1191424号、特公昭48-11336号公報、特開昭49-53631号、特開昭50-112005号、特開昭51-77303号、特公昭52-17404号、特開昭60-70532号公報、特開平2-265672号、米国特許第3473960号、米国特許第4728569号、米国特許4746542号明細書等にしめされている。又、特公昭41-13181号公報にしめされる方法はこの分野における基本的、且つ重要な技術と考えられている。

【0029】このように作成した磁気記録媒体を裁断したあと所望のプラスチックや金属のリールに巻き取る。巻き取る直前ないしはそれ以前の工程において磁気記録媒体(磁性層、バック層、エッジ端面、ベース面)をバーニッシュおよびまたはクリーニングを行うことが望ましい。バーニッシュは磁気記録媒体を具体的にサファイア刃、剃刀刃、超硬材料刃、ダイヤモンド刃、セラミック刃のような硬い材料により磁気記録媒体表面の突起部分をそぎおとし平滑にする。これら材料のモース硬度は8以上が好ましいが特に制限はなく突起を除去できるのであれば良い。これら材料の形状は特に刃である必要はなく、角型、丸型、ホイール(回転する円筒形状の周囲にこれらの材質を付与しても良い)のような形状でも使用できる。また磁気記録媒体のクリーニングは、磁気記録媒体表面の汚れや余分な潤滑剤を除去する目的で磁気記録媒体表層を不織布などで磁性層面、バック層面、エッジ端面、バック側のベース面をワイピングすることにより行う。このようなワイピングの材料としては例えば日本バイリーン製の各種バイリーンや東レ製のトレシー、エクセヌ、商品名キムワイプ、富士写真フイルム製各種研磨テープ、また不織布はナイロン製不織布、ポリエステル製不織布、レーヨン製不織布、アクリロニトリル製不織布、混紡不織布など、ティッシュペーパー等が使用できる。これらは例えば特公昭46-39309号、特公昭58-46768号、特開昭56-90429号、特公昭58-46767号、特開昭63-259830号、特開平1-201824号等にも記載されて

19

いる。特に本発明においては、モース硬度9以上の材質からなる回転刃もしくは研磨テープで処理することが必要で、回転刃の場合は、巻き付け角度180度以上、回転刃900回転以上で処理する事が好ましい。研磨テープで処理する場合は接触面が0.1mm以上あることが必要である。このときの磁気記録媒体にかかるテンションは1/2吋幅あたり200g以上であることが必要で、この処理装置の前後でのテンション変化が200g以上であることが必要である。

【0030】

【実施例】以下に本発明を実施例により更に具体的に説明する。ここに示す成分、割合、操作順序等は本発明の精神から逸脱しない範囲において変更しうるものである*

磁性塗料組成

(1) 強磁性合金粉末

(Fe金属粉末, Si 5重量%, 比表面積

[S-BET]: 60m²/g)

磷酸エステル(フェニルスルホン酸)

オレイン酸鉄

塩化ビニル共重合体樹脂

(日本ゼオン株製: MR110)

ウレタン樹脂

(東洋紡: UR8600)

バルミチン酸2エチルヘキシル

シクロヘキサノン

メチルエチルケトン

【0033】

(2) カーボンブラック(コンダクテックスSC)

ウレタン樹脂

(東洋紡: UR8600)

メチルエチルケトン

以上分散物

研磨剤(住友化学: Hit55)

塩化ビニル樹脂

(日本ゼオン: MR110)

メチルエチルケトン

以上分散物

シクロヘキサノン

【0034】

(3) ポリイソシアネート(日本ポリウレタン

: コロネート3040)

メチルエチルケトン

トルエン

ステアリン酸ジブチルアミド

ミリスチン酸

ステアリン酸ブトキシエチル

【0035】磁性塗料を塗布した非磁性支持体を、磁性塗料が未乾燥の状態では磁場配向処理、乾燥を行い、引続き下記のバック塗料(1)に塗布直前に(2)を加え乾燥後厚み0.6μmで塗布した。さらに乾燥後金属カレ※50

20

*ことは本業界に携わるものにとつては容易に理解されることである。従って、本発明は下記の実施例に制限されるべきではない。猶を、実施例中の部は重量部をしめす。

【0031】実施例1

下記に示す組成の磁性塗料(1)をオープンニーダーで混練し、組成(2)を加えた後サンドミルで分散し、塗布前に(3)を加えて、調整して乾燥後の磁性層の厚さが2.0μmになるように予め下塗層を施した厚さ7.0μmの非磁性支持体ポリエチレンナフタレート(MD方向のヤング率900Kg/mm²、TD方向のヤング率700Kg/mm²)上に塗布した。

【0032】

100部

2部

0.1部

9部

3部

0.5部

30部

20部

0.4部

1部

10部

10部

1部

40部

60部

3部

50部

30部

0.5部

0.3部

0.5部

※ンダー処理を100℃、線圧350Kg/cm、速度200m/minで5回行い、その後1/2インチ幅にスリットした。引続きテープを2%ダイヤモンド(1μm)-98%アルミナ(0.5μm)のラッピングテー

21

22

アで磁性層を接触距離100mm、テンション400g/mのビデオテープを作成した。その結果の一覧を表1に示した。
 3nm、光沢260(45度反射)、バック層Ra7nm* 【0036】

バック塗料組成

(1) カーボンブラック (キャボットBP800)	90部
カーボンブラック (カンカルブMTCI)	10部
α-アルミナ (住友化学HIT100)	0.2部
硫酸バリウム (堺化学BF1)	0.2部
ステアリン酸2エチルヘキシル	0.5部
オレイン酸銅	0.1部
塩化ビニル共重合体樹脂 (日本ゼオン株製:MR110)	40部
ウレタン樹脂 (東洋紡:UR8300)	30部
シクロヘキサノン	200部
メチルエチルケトン	300部
(2) ポリイソシアネート (日本ポリウレタン株製 :コロネート3040)	20部
メチルエチルケトン	3500部
トルエン	200部
シリコーン (信越化学KF69)	0.1部

【0037】

表1

	研磨材 高さ (nm)	研磨材 個数 ($\mu/100\mu\text{m}^2$)	初期ヘッド 摩耗 ($\mu/100\text{H}$)	VTR互換 出力差 (dB)	低湿 出力 低下(dB)	
実施例1	有り(400g)	2	200	10	0	-2
2	〃(350g)	4	200	15	2	-2
3	〃(300g)	6	200	23	3	-1
4	〃(250g)	8	200	30	4	-1
5	〃(200g)	12	200	35	6	-1
6	〃(300g)	8	400	30	3	-1
7	〃(300g)	7	250	25	4	-2
比較例1	有り(50g)	14	200	80	12	-4
2	無し	20	200	100	14	-2
3	〃	16	80	80	12	-6>

【0038】

注1) 実施例6は実施例1において研磨材(Hit 55)量を15gとした。
 注2) 実施例7は実施例1において研磨材を0.5 40 μm の酸化クロムとした。
 注3) 比較例3は実施例1において研磨材(Hit 55)量を4.5gとした。
 注4) 初期ヘッド摩耗は、M2VTRで新品90分長2巻走行させ、100時間換算した。
 注5) VTR互換差は、M2VTRヘッドの取り付け角度の異なる3台のVTRを準備し、1台で記録再生し、その時の出力と、そのテープを別のVTRで再生したときの最大出力差を求めた。
 注6) 低湿環境での出力低下は、23℃10%RH※50

※の条件で90分長走行させ低湿下での出力低下を観測した。

【0039】実施例から、研磨材高さを制御すると初期ヘッド摩耗、VTR互換出力差、低湿出力低下において非常に優れることが分かる。またこの時磁性層に含まれる強磁性微粉末100重量部あたり研磨材は5部以上あることが必要で且つ研磨材高さを15nm以下にすることが非常に効果がある。

【0040】

【発明の効果】本発明の磁気記録媒体は、非磁性支持体上に強磁性微粉末とバインダー、モース硬度8以上の研磨材を含む磁性層を設け、該磁性層の磁性層表面粗さの中心線より上に存在し且つ磁性層表層に存在する研磨材の上端部までの平均突起高さを15nm以下とすること

23

により、VTRのヘッド摩耗が少なく走行耐久性に優れた磁気記録媒体が得られた。特に磁性層に含まれる研磨材がアルミナ、酸化クロム、ダイヤモンドの少なくとも1種類であり、磁性層の表面粗さが0.1nmから6nmである時、VTRヘッドと磁気記録媒体の耐久性に優れた磁気記録媒体を得られた。また磁性層の表層に存在する研磨材が $100\mu\text{m}^2$ あたり100~1000個で

24

あり、磁性層に含まれる研磨材は強磁性微粉末100部あたり5~20重量部で、かつ磁性層の強磁性微粉末の比表面積が $47\text{m}^2/\text{g}$ 以上の金属粉末であることにより、高出力と適切な研磨能が得られた。また磁性層を塗設してなる非磁性支持体の裏面に表面粗さが2nm~15nmのバック層を有することによりきわめてすぐれる走行耐久性が得られた。